

DER
PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 54.

**1. Ueber Widerstandsänderung
von Lösungen durch constante electrische Ströme;
von F. Kohlrausch und Ad. Heydweiller.**

Bei einer Untersuchung über reines Wasser fanden wir, dass der electrische Leitungswiderstand von Wasser durch einen Strom von constanter Richtung rasch vermindert wird.¹⁾ Die Abnahme zeigte sich auch bei dem reinsten Wasser; freilich nicht in so hohem Maasse, wie wir bei weniger gutem fanden. Bei letzterem konnte dieselbe über 50 Proc. betragen.

Der Widerstand begann in dem kleinen benutzten Gefässen von $1\frac{1}{2}$ cm Electrodenabstand deutlich schon wenige Secunden nach Beginn des Stromes zu sinken und nahm bis zu einer Grenze ab oder auch bis zu einem Minimum, von welchem er wieder anstieg.

Der Vorgang verlief um so rascher, je stärker der Strom war, ohne dass aber aus den Versuchen zu schliessen wäre, dass der grösste Betrag der Abnahme von der Stromstärke in den angewandten Grenzen abhängig ist.

Zeitweiliger Wechsel der Stromrichtung wirkte verschieden. Meist bewirkte derselbe zuerst eine weitere Abnahme des Widerstandes, welcher aber eine Zunahme zu folgen pflegte. Der Verlauf konnte aber auch der umgekehrte sein.

An gewöhnlichem destillirtem Wasser fanden wir dann ähnliches.

Auch verdünnte Salzlösungen können durch constante Ströme eine bedeutende Widerstandsänderung erfahren. Man wird also, auch abgesehen von der Polarisation, einige Vorsicht anwenden müssen, wenn man Leitvermögen solcher Lösungen mit constantem Strome bestimmen will, und wird

1) F. Kohlrausch u. A. Heydweiller, Sitzungsber. der Berl. Akad. 1894. p. 298; Wied. Ann. 53. p. 219. 1894.

bei lange dauerndem Stromschluss Fehler schwer vermeiden können.

Wir wollen zuerst einige Beispiele solcher Änderungen aufzählen und dann das Wesen derselben besprechen. Das letztere enthält freilich grossenteils nichts Neues und wahrscheinlich gar nichts prinzipiell Neues. Nur bei dem reinen Wasser könnten Verhältnisse mitsprechen, die man noch nicht kennt.

Auf die Vorgänge in einigen Beispielen hinzuweisen ist gewiss nicht überflüssig, da dieselben wenig beachtet zu werden scheinen. Z. B. dürfte auch die alte Frage nach der Ausscheidung von Ionen an der Grenze verschieden concentrirter Lösungen ohne eine sorgfältige Berücksichtigung dieser Seite der Electrolyse kaum zu entscheiden sein. Auch die so wünschenswerthe Messung Hittorf'scher Wanderungsgeschwindigkeiten in verdünnten Lösungen muss diese Verhältnisse sorgfältig beachten.

Auch zur Demonstration mögen manche Versuche geeignet sein. Dass und wie die Electrolyse einer Lösung zur Bildung reinen Wassers führen kann und muss, und zwar mitten in der electrolysierten Säule, ist wohl vielen nicht bewusst. An den Widerstandsverhältnissen kann man es am allereinfachsten zeigen.

1. Gewöhnliches destillirtes Wasser.

Besseres Wasser vom Leitvermögen 1 bis 2×10^{-10} .

Ein horizontales, 20 mm langes Capillarröhrchen hatte beiderseitig aufgebogene weitere Schenkel. Zwei Platindrähte tauchten bis nahe an die Capillare ein. Die Füllung reichte etwa 2 mm über die Spitzen der Drähte. Quecksilberwiderstandscapacität = 0,192 Ohm, also mittlerer Querschnitt nahe 1 mm².

200 Volt wurden durch die Wassersäule geschlossen. 5—10 sec nach dem Stromschluss erfolgte die erste Ablesung des Galvanometers. Der Widerstand nahm von da in etwa 1 min zu einem Minimum ab, um in der nächsten Minute wieder zu steigen. Der Strom wurde nach 2—3 min, oder auch gleich nach Erreichung des Maximalausschlages, rasch commutirt.

Stromrichtung	Widerstand in 10^6 Ohm		
	Anfangs	Minimum	Nach 2–3 min
+	122	104	115
-	188	99	107
+	172	94	
-	125	88	98
+	150	85	
-	107	83	
+	115	85	
-	104	82	
+	112	87	

Die sonderbare Thatsache, dass regelmässig nach dem Commutiren der Widerstand grösser gefunden wurde als dicht vorher, hängt offenbar damit zusammen, dass der Stromwechsel anfangs ein rapides Ansteigen des Widerstandes bewirkte, welches bereits vor der ersten Ablesung beendigt war.

Mit dem schwächeren Strome von 100 Volt konnte man dieses Ansteigen, welches nun langsamer verlief, noch wahrnehmen. Eine frische Füllung mit demselben Wasser gab

Stromrichtung	Zeit nach Stromschluss				
	3 sec	10 sec	1 min	3 min	8 min
+ 100 Volt	125	125	123	131	$141 \cdot 10^6$ Ohm
- 100 "	160	194	160	140	
- 200 "	133	131	122	121	

Man sieht aus dem Verlaufe, dass mehrere Ursachen zusammenwirken müssen. Denn wir haben bei dem gewöhnlichen destillirten Wasser nicht nur die Verminderung, sondern auch stellenweise eine beträchtliche Vermehrung des Widerstandes, welche im Folgenden noch stärker auftreten wird.

Weniger gutes destillirtes Wasser.

Das vorige Wasser hatte 18 Stunden in dem Röhrchen gestanden. Der Widerstand war durch Glasauflösung kleiner geworden. Als Stromquelle dienten 100 Volt.

Stromrichtung	Zeit nach Stromschluss						
	3 sec	10 sec	1 min	2	2½	5	11 min
+	30	29	25	41	52	75	$98 \cdot 10^6$ Ohm
-	128	144	98	69	58	47	
+	57	60	44	41	44		
-	55	57	45	40	42	(4 min)	
+	49	51	40	39	42	61	
-	80	94	63				

Die Abnahme des Widerstandes betrug nur 20 Proc. Der selben folgt aber eine Zunahme auf den sechsfachen Werth. Nach dem Versuch wurde das Wasser geschüttelt und gab 28, stieg während weiteren Stromdurchgangen in 21 min auf 77, sank endlich in 7 Stunden auf $32 \cdot 10^6$. Von da an bewirkten Stromwechsel Änderungen, die qualitativ den obigen ähnlich verliefen, aber sich in den engen Grenzen $32-40 \cdot 10^6$ hielten. Schliessliche Mischung gab $26 \cdot 10^6$ Ohm, also einen nur wenig kleiner gewordenen Werth.

2. Salzlösungen.

Lösungen von K_2SO_4 .

0,01 normal. Die beobachteten Widerstände schwanken hier im Verhältniss 1:50.

Die Lösung war mit Cochenille schwach gefärbt. Später wurde an einer ungefärbten Lösung ein ähnlicher Verlauf constatirt.

Die gebogene Capillare war 5 cm lang und hatte die Quecksilbercapacität 0,087, also einen Querschnitt von $0,6 \text{ mm}^2$.

Nach jedem Versuche wurde eine frische Füllung genommen. Die fetten Zahlen sind die beobachteten Minima.

20 Volt.	Nach 5 sec	4 min	8 min	10 min	14 min	
		1,0	0,9	0,6	0,7	$1,5 \cdot 10^6$ Ohm
40 Volt.	Nach 5 sec	$3\frac{1}{2}$ min	5 min	9 min		"
		0,8	0,5	0,8	3,4	10^6 "
80 Volt.	Nach 5 sec	1 min	$1\frac{3}{4}$ min	4 min	8 min	
		0,8	0,7	0,5	2,1	$5,8 \cdot 10^6$ "
200 Volt.	Nach 5 sec	55 sec	2 min	12 min	18 min	
		0,87	0,61	1,74	20	10^6 "
2. Füllung	Commutirt	0,96	0,59	2,60	23	$20 \cdot 10^6$ "
		18	4	1		

Die Anfangstromstärke betrug 0,02—0,2 Milliamp. Für alle diese Stromstärken zeigt sich, dass der Widerstand von

dem Anfangswert zunächst auf $\frac{3}{5}$ desselben heruntergeht. Die dazu gebrauchte Zeit ist der Stromstärke nahe umgekehrt proportional. Darauf folgt ein Ansteigen, welches im letzten Beispiel in 18 Min. zu dem 30fachen Betrag des Anfangswertes, dem 50fachen des kleinsten Werthes führte.

Ein Beispiel mit einer Lösung von $0,0043(K_2SO_4)^{\frac{1}{2}}$ mit 200 Volt in demselben Röhrchen soll noch wegen seiner abermals grösseren Schwankungen mitgetheilt werden:

Nach 2 sec	10 sec	67 sec	3 min	5 min	10 min	20 min
1,74	1,74	1,08	8	22	37	$46 \cdot 10^6$ Ohm

Commutirt:

nach 10 sec	1 min	3 min	5 min	8,5 min	10 min	20 min	40 min
42	7,8	3,6	2,6	1,74	12	75	$110 \cdot 10^6$ Ohm

Hier schwankt der Widerstand im Verhältniss 1:100! Das erste Minimum beträgt wie oben etwa $\frac{3}{5}$ vom Anfangswert; es wird nur wenig später erreicht als dort bei gleichfalls 200 Volt. Das zweite Minimum ist dem Anfangswert gleich. Mischung der Flüssigkeit führte zu dem Anfangswert 1,74 nahe zurück.

Es soll noch bemerkt werden, dass zugleich mit dem Anwachsen des Widerstandes nach erreichtem Minimum stets ein Unruhigwerden der Galvanometernadel eintrat, welches aber, wenn der Widerstand erheblich grössere Werthe erreichte, nachliess.

0,001 normale Lösung von NaCl mit 200 Volt.

Das weitere U-förmige Röhrchen hatte 28 mm^2 Querschnitt; der Electrodenabstand betrug 70 mm.

Nach 5 sec	1 min	2 min	3 min	4 min	6 min	
0,23	0,17	0,11	0,09	0,08	$0,07 \cdot 10^6$ Ohm	
Commutirt	0,08	0,12	0,15	0,16	0,11	$0,08 \cdot 10^6$ "

Mischen gab den Anfangswert. Der Widerstand war also durch den Strom vorübergehend auf $\frac{1}{3}$ gesunken.

Eine mit Cochenille schwach gefärbte Lösung gab anfangs 0,19, nach 7 min ein Minimum 0,09, dann in 1 min 0,10; commutirt 0,10, nach 5 min. 0,17, nach 10 min. $0,12 \cdot 10^6$ Ohm.

Ein Ansteigen des Widerstandes nach der anfänglichen Abnahme ist in dem weiten Röhrchen also nicht beobachtet worden. Nach Erreichung des kleinsten Werthes wurde die Galvanometernadel stark unruhig.

Andere Lösungen.

Aehnlich wie die vorige verhielten sich 0,0005 und 0,1 normale NaCl-Lösungen. 0,01 KCl in gebogener Capillare gab Widerstandsänderungen analog den bei K_2SO_4 beschriebenen. Die Widerstandsverminderung ging aber bis auf $\frac{1}{3}$ des Anfangswertes, die schliessliche Vermehrung auf das 40fache desselben.

Dagegen zeigten HCl (0,01 und 0,0001) und KOH (0,001) bei dauerndem Stromdurchgang lediglich eine Widerstandsvermehrung, die nach dem Commutiren des Stromes zum Theil zurückging.

3. Erklärung der Widerstandsänderungen.

In einer Salzlösung lassen die Widerstandsänderungen sich voraussagen, sobald man die Vorgänge der Electrolyse an allen Punkten in's Auge fasst.

1. *Die Widerstandsverminderung.* An der Kathode bildet sich Base, an der Anode Säure; zunächst allerdings nur dicht an dem Platin, aber indem z. B. die Säure alsbald selbst als Electrolyt auftritt, sendet sie dem fortwandernden Metall Wasserstoff nach. Ebenso sendet die Base OH hinter dem Säureradical her.

Dies ist bereits von Buff bei Gelegenheit von Versuchen mit einer gefärbten Glaubersalzlösung vor langer Zeit ganz richtig beschrieben worden. Das „Vordringen der Säure“ von der Anode hatte schon vorher G. Wiedemann aus anderen Erscheinungen an einer Kupfersulfatlösung gefolgt¹⁾. Buff sagt²⁾: „Sowie an dem + Pole Schwefelsäure abgeschieden wird, nimmt diese selbst wieder an der Leitung des Stromes Theil und wird zersetzt. Der von ihr abgelöste Wasserstoff kann seine Wanderung durch die Flüssigkeit nach dem anderen Pole überall nur durch Bildung von freier Schwefelsäure vermitteln“ etc. Damit ist der Process bis auf das Quantitative vollständig erläutert. Der Vorgang führt also zu dem *Anschein*, als ob von der Anode Säure, von der Kathode Alkali vordränge. Die Salzsäule wird zwischen diesen beiden Höfen immer mehr eingeengt, verschwindet scheinbar, oder besser sie zerreißt in die beiden Bestandtheile.

Die H- bez. OH-Verbindung leitet nun etwa drei- bez.

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **99**. p. 197. 1856; **104**. 166. 1858.

2) H. Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. **105**. 168. 1858.

zweimal besser als das Salz. Würde letzteres ganz in Säure und Base verwandelt, so kann der Widerstand auf etwa $\frac{1}{5}$ sinken. Eine solche Verminderung wird natürlich schon aus dem Grunde nicht erreicht, weil die Producte sich theilweise an den Electroden concentriren. Man sieht aus p. 389, dass die Verminderung in einem weiteren Röhrchen mit NaCl 0,001 in der That wenigstens bis zu $\frac{1}{3}$ führt. Dass bei einer Lösung von Alkali oder Säure die Widerstandsverminderung ausbleibt (p. 390), ist mit dem Gesagten in Uebereinstimmung.

2. *Die Widerstandsvermehrung.* Sind nun jene Höfe von Säure bez. Alkali bis zur gegenseitigen Berührung vorgedrungen, so muss sich von der Berührungsstelle aus eine von gelöstem Stoff freie Schicht bilden. Denn H und OH wandern in ihren Richtungen weiter fort, entgegengesetzt wie Säureradical und Metall. *An der Stelle des Zusammentreffens der Höfe bildet sich also nicht etwa Salz, sondern lediglich Wasser.*

Dem entspricht nun der Widerstandsverlauf vollständig. Es wird, nicht im strengen Sinne ein Minimum, aber ein kleinerster Werth erreicht und dann folgt ein unter Umständen rapides Anwachsen des Widerstandes.

Auch das Unruhigwerden der Galvanometernadel in dem Augenblick des Uebergangs von der Abnahme zum Anwachsen, d. h. wenn die Wasserschicht noch sehr dünn ist, erklärt sich sofort aus den Strömungen, welche den Process begleiten und stören werden. In weiteren Röhren hindern die Strömungen, welche, schon der Erwärmung wegen, auftreten müssen, die Entwicklung einer ausgedehnten Wasserschicht.

Wäre keine Strömung und Diffusion vorhanden, so müsste das Wasser an der Berührungsstelle der Höfe ganz rein und der Widerstand merklich unendlich werden. So weit kommt man nicht; aber aus p. 389 ist ersichtlich, dass der 60fache Widerstand des Ausgangswertes, der 100fache des kleinsten Wertes sich realisiren lässt. Bedenkt man, dass die Wassersäule doch viel kürzer bleibt als das Ganze, so kann man überschlagen, dass sich mitten in der $\frac{1}{10}$ proc. Kaliumsulfatlösung ein Wasser gebildet hatte so rein, wie etwa bei gewöhnlicher Destillation, und aus dem gewöhnlichen destillirten Wasser ein solches, wie es bei der Destillation in Luft überhaupt nicht zu erzielen ist.

Dass es möglich sei, diese electrische Reinigungsmethode zur Herstellung einer grösseren Menge reinen Wassers zu benutzen, ist nicht principiell ausgeschlossen, wird aber durch die Strömungen in weiteren Röhren sehr erschwert werden. Wenigstens ist uns in einem weiten Rohr eine bedeutende Widerstandsvermehrung nicht gelungen.

4. Versuche mit Farbstoffindicatoren.

O. Lehmann hat kürzlich hübsche Erscheinungen bekannt gemacht¹⁾, welche den electricischen Strom bei seinem Durchgang durch mit Congoroth, Eosin etc. gefärbte Wasserschichten begleiten. Es bilden sich alkalisch bez. sauer gefärbte Höfe um die Electroden. Hr. Lehmann glaubt eine Art von electricischer Diffusion der Zersetzungspoducte unter Mitführung starker electricher Ladungen in den Erscheinungen sehen zu sollen. Wir neigten ja früher zu einer ähnlichen Auffassung der Widerstandsabnahme durch einen Strom.

Aber gerade jene Einführung gelöster Farbstoffe in die Lösungen hat uns zu der Ansicht geführt, welche im vorigen Paragraph enthalten ist, dass es sich wesentlich um Vorgänge handelt, die der gewöhnlichen Electrolyse angehören, welche u. a. durch den angeführten Versuch von Buff mit Lakmus in Glaubersalzlösung demonstriert werden. Die beobachteten Widerstands- Ab- und Zunahmen sowie die Mehrzahl der Lehmann'schen Beobachtungen ergeben sich ungezwungen aus dieser Auffassung; z. B. unter den letzteren auch die Temperatursteigerung an der Stelle des Zusammentreffens der Höfe, wo eben die Wasserbildung den grossen Widerstand und in Folge dessen die Concentration der Stromarbeit bewirkt.

Wir haben ähnliche Versuche wie Buff und Lehmann an Wasser oder einer Salzlösung in Röhrchen angestellt, unter gleichzeitiger Messung der Widerstandsänderungen.

In einer mit Cochenille schwach gefärbten Flüssigkeit bildeten die Höfe bei hohem Potentialgefälle sich rasch aus, von der Anode aus gelblich, von der Kathode bläulich. In Capillaren sind die Grenzen scharf, in weiteren Röhren sind sie wegen Wolkenbildung oft nicht so deutlich.

1) O. Lehmann, Ztschr. f. Phys. Chem. **14**. 301. 1894; Wied. Ann. **52**. 455. 1894.

Vorher etwas ausgewaschene Cochenille vergrössert das Leitvermögen nicht erheblich. Noch günstiger in dieser Richtung ist Tropäolin, welches aber auch weniger reagirt. Sehr hübsch wirkt das in Wasser an sich unlösliche Phenolphthalein, welches von Ol. Lodge in seinen Messungen von Hittorf'schen Wanderungsgeschwindigkeiten gebraucht worden ist¹⁾, also bei Versuchen, die den vorliegenden verwandt sind. Dieser Körper färbte sich im Wasser an der Kathode blutroth und sandte einen feinen, züngelnden rothen Streifen von hier nach der Anode, der mit einer Geschwindigkeit bis zu 5 mm/sec vordrang.

In einer 0,01 normalen Lösung von Kaliumsulfat mit Cochenille war die Geschwindigkeit des Vordringens von der Anode fast doppelt so stark wie von der Kathode; in Wasser war der Geschwindigkeitsunterschied geringer.

Waren die Höfe bis zu einander vorgedrungen, so pflegte um die Berührungsstelle eine entfärbte oder wenigstens schwächer gefärbte Zone sich zu bilden, aber auch eine theilweise Concentration des Farbstoffes einzutreten. Bei dem Versuch mit K_2SO_4 in der Capillare bildete sich ein stark rother Punkt neben der Grenze des Kathodenhofes, welche selbst ihren Ort wenig änderte. Dieser Punkt schob sich langsam nach der Anode zu, einmal bis zu 15 mm Abstand von der Grenze des Kathodenhofes. Nach Unterbrechung des Stromes begann derselbe bald zu zerfliessen. Im Wasser entstand eine farblose (oder schwächer gefärbte) Strecke um den Ort des Zusammenstosses, die sich bis auf 30 mm Länge ausdehnen konnte.

Auf eine weitere Beschreibung solcher von Lehmann bereits studirter merkwürdiger Aenderungen in der Vertheilung von Farbstoffen durch den elektrischen Strom einzugehen, liegt für uns keine Veranlassung vor. Auch Zahn hat in einer früheren Arbeit über Farbstoffansammlungen berichtet.²⁾ Wenn man noch die interessanten Beobachtungen Lehmann's über die nicht gelösten, sondern nur sehr fein suspendirten Farbstoffe betrachtet, so ist hier zuzugeben, dass Erscheinungen vorliegen, die sich nicht auf gewöhnliche electrolytische Vorgänge zurückführen lassen.

1) Ol. Lodge, Rep. Brit. Assoc. p. 396. 1886.

2) Zahn, Wied. Ann. 48. p. 606. 1893.

Ausnahmslos ergab sich nun bei der gleichzeitigen Beobachtung der Widerstandsänderungen und der farbigen Höfe das folgende. Solange die letzteren wuchsen, d. h. solange nach § 3 die Verwandlung des Salzes in Säure und Base zunahm, verminderte sich der Widerstand. Einen Augenblick, nachdem die Höfe sich erreicht hatten, d. h. nach § 3, wenn eine Wasserbildung an der Berührungsstelle eingetreten war, wurde das Galvanometer unruhig und nun folgte die Zunahme des Widerstandes. Dies stimmt also genau mit dem als nothwendig abgeleiteten.

5. Das reine Wasser.

Während für die Salzlösungen also nichts mehr zu erklären bleibt und auch die Erscheinungen am gewöhnlichen destillirten „Wasser“, d. h. auch an einer Lösung eines Electrolytes sich soweit aufklären, als man hier bei der Unbekanntschaft mit dem gelösten Stoffe verlangen kann, bedarf einer besonderen Erklärung die Thatsache, dass auch in dem reinsten Wasser der Widerstand durch einen Dauerstrom verkleinert wurde.

Eine Annahme wäre, dass auch hier durch die Electrolyse besser leitende Verbindungen von H und O entstanden, dass etwa Wasserstoffsuperoxyd ein besserer Leiter sei.¹⁾ Da es sehr schwer zu sein scheint, reines H_2O_2 zu erhalten, so wird die Entscheidung dieser Frage nicht leicht sein. Die beste käufliche Wasserstoffsuperoxydlösung („puriss.“) zeigte ein Leitvermögen $1780 \cdot 10^{-10}$. An den platinirten Electroden begann sofort von selbst eine starke Sauerstoffentwickelung. Der Widerstand nahm dabei zuerst merklich ab; die Ursache dieser unerwarteten Änderung bestand aber lediglich in der Temperaturerhöhung, welche die Zersetzung des Superoxyds begleitet.²⁾ Als schliesslich die Gasentwicklung aufgehört hatte und die alte Temperatur hergestellt war, betrug das Leitvermögen $1770 \cdot 10^{-10}$. Ob der kleine Unterschied von dem Entweichen des H_2O_2 herrührte, ist natürlich nicht zu entscheiden.

Jedenfalls ist hiernach Wasserstoffsuperoxyd in Lösung ein

1) Nach Hanriot leitet H_2O_2 , nach Schöne leitet es nicht. Dammer, Anorg. Chem. I. p. 482. 1892.

2) Einer der einfachsten Vorlesungsversuche, um die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung instabiler Verbindungen zu zeigen.

sehr schlechter Leiter. Um aber die kleine Vermehrung des mittleren Leitvermögens unseres reinsten Wassers von $0,042 \cdot 10^{-10}$ auf $0,061 \cdot 10^{-10}$ zu erklären¹⁾ würde die obige Differenz von $10 \cdot 10^{-10}$ mehr als ausreichend sein.

Die andere Annahme würde darin bestehen, dass jenes reinste Wasser Salztheile enthalten hätte, welche so, wie in § 3 auseinandergesetzt wurde, durch den Strom theilweise in Säure und Base zerfallen wären. Wir schliessen aus dem von uns für reines Wasser aufgestellten Leitvermögen $0,036 \cdot 10^{-10}$, dass $0,006 \cdot 10^{-10}$ der von den Verunreinigungen bewirkte Theil ist. Derselbe müsste sich also durch den Strom auf $0,025$, d. h. auf das vierfache vermehrt haben. Aehnlich führt das andere l. c. angeführte Beispiel zu der Annahme einer Verdreifachung. Theoretisch ist diese möglich (p. 391), wahrscheinlich freilich nicht; denn dass in dem weiten Gefässen erhebliche Mischungen stattgefunden haben, ist doch wohl anzunehmen.

Zu beachten ist auch, dass Durcheinanderschütteln des Wassers nach der Stromwirkung nicht sofort so, wie bei den Salzlösungen, das alte Leitvermögen wieder entstehen liess, sondern erst allmählich.

Also dürfte für das reine Wasser, wenn nicht prinzipiell Neues angenommen werden soll, die Erklärung wahrscheinlich sein, dass bei der Electrolyse besser leitende H und O-Verbindungen auftreten, die mit der Zeit wieder verschwinden. Da wir bei den obigen Versuchen einen Strom von etwa 10^{-5} Amp. hatten, da also in 400 sec, nach denen das Leitvermögen um $0,02 \cdot 10^{-10}$ gewachsen war, höchstens einige Hunderttausendstel mg H in den 15 ccm Wasser entwickelt wurden, so wäre das jedenfalls noch eine so verdünnte Lösung gewesen, dass man dem gebildeten Electrolyt ein ziemlich hohes Leitvermögen zuschreiben dürfte.

Aber das ist eine sehr unsichere Rechnung auf ebenso unsicherer Unterlage.

Strassburg, 31. Dec. 1894.

1) Wied. Ann. 53, 220. 1894.

2. Ueber electriche Leitung und Convection in schwach leitenden verdünnten Lösungen;
von E. Warburg.

(Hierzu Taf. III Fig. 1—14.)

§ 1. Schwach leitende Flüssigkeiten, wie Xylo, Benzol, Terpentinöl, fette Öle u. a. zeigen beim Durchgang des electricchen Stromes eine Reihe von Eigenthümlichkeiten. Als Quincke¹⁾ derartige Körper starken electricchen Kräften von 1200 Volt/mm ab aufwärts unterwarf, fand er, dass sie das Ohm'sche Gesetz nicht zu befolgen schienen und unter fortgesetzter Einwirkung des Stromes ihr Leitungsvermögen änderten.

Aehnliche Beobachtungen hat später Koller²⁾ gemacht. Dagegen fanden J. J. Thomson und H. F. Newall³⁾ bei solchen Körpern das Ohm'sche Gesetz für electriche Kräfte aufwärts bis zu 4 Volt/mm erfüllt.

Weiter tritt bei diesen Körpern die Erscheinung der electricchen Convection stark hervor, welche zuerst von Faraday⁴⁾ beschrieben wurde und in Strömungen besteht, welche bei der Electrisirung der Electroden in der Flüssigkeit auftreten. Einige nähere Angaben über diese Strömungen finden sich in O. Lehmann's Molecularphysik.⁵⁾ Es ist dort u. a. mitgetheilt, dass „die convective Strömung sich häufig nur an einem Pol ausbildet, während der andere die abgestossene Flüssigkeit einfach an sich zieht“.

§ 2. Ueber die Frage, ob die Leitung bei den in Rede stehenden Körpern eine electrolytische sei, äussern die verschiedenen Autoren sich verschieden. Quincke⁶⁾ spricht die

1) G. Quincke, Wied. Ann. 28. p. 542. 1886.

2) H. Koller, Wien. Ber. 98. IIa. p. 201. 1889.

3) J. J. Thomson u. H. F. Newall, Proc. Roy. Soc. 42. p. 410. 1887.

4) M. Faraday, Exp. res. in electr. and magnetism. 1. p. 496 ff. London 1839.

5) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 825. Leipzig 1888.

6) G. Quincke l. c.

Ansicht aus, dass electrolytische Zersetzung erst eintritt, wenn die electrische Kraft einen bestimmten Werth erreicht, dass also unterhalb dieses Werthes die Leitung keine electrolytische sei. Nach J. J. Thomson und Newall¹⁾ sowie nach Koller²⁾ nimmt das Leitungsvermögen der fraglichen Körper mit wachsender Temperatur zu; daraus schliesst Koller auf electrolytische Leitung, eine Schlussweise, die übrigens nach den neueren Untersuchungen von Arrhenius³⁾ nicht mehr zulässig ist, da dieser, durch theoretische Ueberlegungen geleitet, fand, dass es Electrolyte gibt, deren Leitungsvermögen mit steigender Temperatur sinkt. O. Lehmann⁴⁾ sagt, Phänomene der Convection beschreibend: „Vermuthlich trat hier ausser der convectiven auch electrolytische Leitung ein“; er ist also der Ansicht, dass diese beiden Arten der Leitung unabhängig voneinander bestehen.

§ 3. Von den im Eingang erwähnten Körpern besitzt nach Koller⁵⁾ ein Theil ein Leitungsvermögen in der Nähe von 10^{-16} , ein Theil ein noch viel kleineres. Bei so schlecht leitenden Körpern wird die Untersuchung durch verschiedene Umstände erschwert. Es mischt sich das Phänomen des electrischen Rückstandes störend ein; bei den fetten Oelen bilden sich leicht verhältnissmässig gut leitende Fäden zwischen den Electroden; endlich ist die bequeme galvanometrische Messungsmethode bei mässigen Kräften hier nicht leicht anwendbar, und die Einführung grösserer electrischer Kräfte bringt neue experimentelle Schwierigkeiten mit sich.

Aus diesem Grunde habe ich in dem Wunsche, über die fraglichen Erscheinungen zur Klarheit zu kommen, zunächst besser leitende Flüssigkeiten hinauf bis zum Leitungsvermögen 10^{-11} der Untersuchung unterzogen, Flüssigkeiten, welche auch unter der Einwirkung des Stromes ihr Leitungsvermögen ändern, unter gewissen Umständen scheinbare Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz und auch das Phänomen der Convection zeigen. Es hat sich ergeben, dass hier die Erscheinungen

1) J. J. Thomson u. Newall *I. c.*

2) H. Koller, *Wien. Ber.* **98.** IIa. p. 894.

3) S. Arrhenius, *Ztschr. f. phys. Chem.* **4.** p. 112. 1889.

4) O. Lehmann *I. c.* p. 829.

5) H. Koller, *Wien. Ber.* **98.** IIa. p. 266. 1890.

unter der Annahme, dass man es mit verdünnten Lösungen eines Electrolyten zu thun hat, sich erklären lassen; die Theorie der Convection, auf welche ich dabei geführt wurde, weicht nicht un wesentlich von der bisher üblichen ab. Weiter kann man allmählich zu schlechter leitenden Flüssigkeiten hinabsteigen, z. B., indem man nach dem Vorgang von Cohn und Arons¹⁾ verschiedene Mischungen von Xylo und Anilin benutzt; so konnte ich die Erscheinungen hinab bis zum Leitungsvermögen $5 \cdot 10^{-15}$ verfolgen. Dass die ähnlichen Phänomene bei noch schlechter leitenden Körpern auch ähnlichen Ursprung haben, dürfte hiernach nicht unwahrscheinlich sein. Auch die von F. Kohlrausch und Heydweiller²⁾ beschriebene Zunahme des Leitungsvermögens, welche ein länger dauernder Strom constanter Richtung in destillirtem Wasser hervor bringt, sowie die von O. Lehmann³⁾ beschriebenen und von ihm als electrische Diffusion bezeichneten Erscheinungen gehören hierher und finden im Hauptpunkt eine einfache Erklärung.

§ 4. *Stromquellen.* Zur Herstellung constanter Potentialdifferenzen benutzte ich bis zu 24 Volt kleine Tudoraccumulatoren, sogenannte Messelemente, je vier in einem Kasten vereinigt. Potentialdifferenzen bis zu 1200 Volt lieferte ein 6 Jahre alter Hochspannungsaccumulator von 600 Elementen. Um das Verdampfen der Flüssigkeit aus den Gläschen zu verhüten, wurde die Flüssigkeitsoberfläche nach Zehnder⁴⁾ mit einer Schicht Paraffinöl bedeckt. Drei Tage nach der Ladung war die electromotorische Kraft der Batterie, auch wenn sie keinen Strom geliefert hatte, auf ungefähr $\frac{3}{4}$ des Anfangswertes gesunken. Nähtere Untersuchung zeigte, dass die Ladung einzelner Elemente fast völlig verfallen war, während die meisten ihre ursprüngliche Kraft nahezu bewahrt hatten. Auch in diesem Zustande lieferte die Batterie noch hinreichend constanten Strom.

1) E. Cohn u. L. Arons, Wied. Ann. 28. p. 465. 1886.

2) F. Kohlrausch u. A. Heydweiller, Wied. Ann. 53. p. 219. 1894.

3) O. Lehmann, Wied. Ann. 52. p. 455. 1894; Ztschr. f. phys. Chem. 4. p. 301. 1894.

4) L. Zehnder, Wied. Ann. 49. p. 559. 1893.

§ 5. Grosser Normalwiderstand. Die grossen zu messenden Widerstände wurden mit einem Normalwiderstand, hergestellt aus der von Hittorf¹⁾ empfohlenen Lösung von Jodcadmium in Amylalkohol, verglichen (Fig. 1). Die Electroden, *a*, *b*, cylindrisch gebogene Cadmiumbleche von ungefähr 35 qcm einfacher Oberfläche, standen in den verticalen Gefässen *A* und *B*; angenietete Cadmiumdrähte durchsetzten die *A* und *B* verschliessenden Korke, welche mit Kautschukkitt von aussen gedichtet waren. Das *A* und *B* verbindende horizontale Biegrohr *CDE* ist ungefähr 140 cm lang und hat ungefähr 0,6 cm äusseren Durchmesser. Das Ganze befand sich in einem Kasten, welcher soweit mit Maschinenöl gefüllt war, dass *CDE* im Oel lag. Der Widerstand w_0 zwischen den Electroden wurde bei verschiedenen Temperaturen mit einem Manganinwiderstand von $10^4 \Omega$ unter Anwendung einer electro-motorischen Kraft von 16 Volt in der Wheatstone'schen Brückenanordnung verglichen; diese war gebildet aus einem Manganinwiderstandskasten, welcher $0,1 - 10^4 \Omega$ einzuschalten erlaubte; dabei erwiesen sich die Electroden praktisch als polarisationsfrei. Es ergab sich als Mittel aus einer grösseren Zahl von Versuchen in Megohms w_0

	bei 12°	15°	18°	21°
zu	34,81	33,11	31,61	30,55

Im Laufe der Untersuchung wurden diese Werthe öfter controllirt, aber keine Veränderung bemerkt. Ich glaube daher, einen solchen Widerstand als Normalwiderstand für schwache Ströme empfehlen zu können. Beim Beginn der Messungen war der Widerstand 3 Jahre alt.

§ 6. Zur Strommessung diente ein Galvanometer nach Elliott, dessen Widerstand bei 17° 7610Ω betrug und in welchem ein Strom von $7 - 9 \cdot 10^{-10}$ Amp. eine Ablenkung von 1 Scalentheil hervorbrachte; durch einen Satz von Nebenschlüssen konnte die Empfindlichkeit auf $1/10$, $1/100$, $1/1000$ des angegebenen Werthes reducirt werden.

§ 7. Mittels des § 5 beschriebenen Normalwiderstandes wurde das specifische Leitungsvermögen der zu untersuchenden Flüssigkeiten in der Regel in einem Widerstandsgefäß nach

1) W. Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 539. 1879.

F. Kohlrausch (I) bestimmt; für sehr schlecht leitende Körper benutzte ich Tauchelectroden (II) aus Platin, welche bei 2,3 qcm Oberfläche 1 cm Abstand hatten. Die Widerstandscapacität war für I $2,283 \cdot 10^{-8}$, für II $2,02 \cdot 10^{-5}$. Die meisten der zu messenden Widerstände beliefen sich auf 1—3000 Megohms. Sie wurden in der Wheatstone'schen Brückenanordnung unter Anwendung einer electromotorischen Kraft von 200 Volt mit dem Normalwiderstand w_0 verglichen, sodass die Polarisation zu vernachlässigen war. Bei sehr grossen Widerständen ist sehr gute Isolation aller Theile nöthig; als Isolirungsmaterial diente Paraffin und gewöhnlicher Packseigellack, welchem durch leichtes Anschmelzen eine glatte Oberfläche ertheilt wird.

§ 8. Der Normalwiderstand w_0 dient auch dazu, die electromotorische Kraft des Hochspannungsaccumulators genau zu messen, bez. eine genau bekannte Potentialdifferenz von 200—1200 Volt behufs Electrometeraichung herzustellen. Die benutzte Anordnung zeigt Fig. 2. Der Accumulator K ist durch $A B = w_0$ und durch einen Widerstand $C D = w'$ von $10^4 \Omega$ geschlossen. e ist eine Batterie aus zwei Messelementen (§ 4), deren electromotorische Kraft durch Vergleichung mit einem Normalclarkelement ermittelt war; sie ist durch einen Widerstandskasten $E F$ von $10^4 \Omega$ geschlossen, von den Stellen G und H desselben ist bez. zu C und D abgezweigt. $E F$ wird so regulirt, dass die Potentialdifferenz $D - C$ durch $H - G$ compensirt wird, was man an dem Galvanometer g erkennt. Bezeichnet man den Widerstand $G H$ durch w_1 , $F E$, gegen welchen der übrige Widerstand des Kreises von e verschwindet, durch w_2 , die Potentialdifferenz zwischen den Punkten A und B , merklich gleich der electromotorischen Kraft von K , durch E , die Stromstärke im Kreise des Accumulators K durch i , so ist, da der Widerstand dieses Kreises merklich gleich w_0 :

$$(1) \quad i \cdot w_0 = E.$$

Weiter, wenn die Compensation erreicht ist:

$$(2) \quad i \cdot w' = e \cdot \frac{w_1}{w_2},$$

daher

$$(3) \quad E = e \cdot \frac{w_1}{w_2} \cdot \frac{w_0}{w'}.$$

Durch die so bestimmte Potentialdifferenz E wurde das Electro-
meter bei den in der Arbeit des Hrn. A. Herz¹⁾ erwähnten
Messungen geachtet.

§ 9. Ich beginne mit einigen Versuchen, bei welchen ein electriccher Strom zwischen einer kleinen und einer grossen Electrode durch die Flüssigkeit ging. Diese befand sich (Fig. 3) in einem halbkugelförmigen innen vergoldeten Troge T , auf welchen der messingne Deckel D aufgeschraubt war. In ein kreisrundes in diesen Deckel gebohrtes Loch ist der Messing-
ring R eingeschraubt, welchen eine Scheibe aus Siegellack
ausfüllt. Ein Röhrchen r aus gut isolirendem französischen
Bleiglas ist in diese Scheibe eingekittet, ein Platindraht p ist
in das Röhrchen eingeschmolzen und dessen unterster aus dem
Röhrchen herausragender Theil e bildet die eine Electrode.
Es wurden zwei derartige Electroden angewandt und es betrug

	die Dicke	Länge	Oberfläche
für Electrode I	0,387 mm	2,09	2,77 qmm
" " II	0,107 "	6,5	2,20 "

Die andere Electrode wurde durch die innen vergoldete Wand
des Tiegels, welcher zu etwa $\frac{2}{3}$ mit Flüssigkeit gefüllt war,
gebildet, und hatte dementsprechend eine Oberfläche von etwa
48 qcm. Der kürzeste Abstand zwischen den Enden der kleinen
Electroden und der Tiegelwand betrug

bei Electrode I	13 mm
" " II	11,5 "

Der Trog ruhte auf einem von drei Metallfüßen getragenen
Ring M , die Metallfüsse standen auf einer Paraffinplatte, an
einem der Füsse wurde der Strom zugeführt. In den Strom-
kreis war das § 6 beschriebene Galvanometer aufgenommen;
ein Commutator, gebildet aus Quecksilbergruben in einer
Paraffinplatte und passenden, mit isolirenden Handhaben ver-
sehenen Kupferbügeln gestattete, den Strom im Galvanometer
umzukehren sowie die kleine Electrode nach Belieben positiv
oder negativ zu machen. Sollte nach einem Versuche die
Flüssigkeit in dem Trog stehen bleiben, so wurde, um den
Angriff des Siegellacks zu verhüten, der Ring R mit der kleinen
Electrode herausgenommen und statt seiner eine Messingplatte
als Verschluss eingeschraubt.

1) A. Herz, Wied. Ann. 54. p. 245. 1895.

Die angewandte Batterie war durch Siegellackstangen, auf welchen die Kästen ruhten, sehr gut isolirt. Ist die electromotorische Kraft e der Batterie so gross, dass gegen sie die eigene electrische Differenz der Electroden, sowie die Polarisation vernachlässigt werden kann, so ist e/i , wenn i die Stromstärke bedeutet, der Widerstand der Flüssigkeit zwischen den Electroden. Dabei ist zu bemerken, dass der grösste Theil dieses Widerstandes in der Nähe der kleinen Electrode liegt, die Angaben sich also der Hauptsache nach auf den Widerstand in der Nähe der kleinen Electrode beziehen.

§ 10. Zuerst wurde in dem beschriebenen Apparat Anilin untersucht, welches aus dem käuflichen Präparat durch Destilliren in gläsernem Destillirapparat bereitet wurde. Das Destillat ist schwach gelblich gefärbt, sein Leitungsvermögen $K = \frac{1}{5} - \frac{1}{12}$ von dem des rohen Präparates.¹⁾

Wurden electromotorische Kräfte von 150—1200 Volt angewandt, so erhielt man ziemlich constante Werthe der Stromstärke, welche sich in sehr kurzer Zeit merklich herstellten; aber die Stromstärke war grösser, wenn die kleine Electrode positiv, als wenn sie negativ war, der Widerstand also im ersten Falle kleiner, als im letzteren. Wurde aber eine hinreichend kleine electromotorische Kraft (8—16 Volt) angewandt, so vollzog sich die Zu- bez. Abnahme der Stromstärke, welche, wenn man die Stromrichtung in der Flüssigkeit umkehrte, jedesmal erfolgte, in längerer Zeit. Wurde z. B. die kleine Electrode, nachdem sie bei einer Stromstärke von 0,0918 Mikroampère negativ gewesen war, positiv gemacht, so ergaben sich von Minute zu Minute folgende Werthe der Stromstärke: 0,163; 0,196; 0,208; 0,220; 0,215. Wurde hierauf die kleine Electrode negativ gemacht, so ergaben sich

1) Für eine Probe rohen, dunkelbraunen Anilins war

$$K = 10800 \cdot 10^{-15} \text{ (26°)},$$

für das Destillat hiervon

$$K = 914 \cdot 10^{-15} \text{ (18°)}.$$

Für ein gelbliches von Kahlbaum als rein erhaltenes Präparat war

$$K = 4420 \cdot 10^{-15} \text{ (18°)},$$

für das Destillat hiervon

$$K = 923 \cdot 10^{-15} \text{ (18°)}.$$

von Minute zu Minute die Stromstärken 0,188; 0,139; 0,123; 0,110; 0,106; 0,0920. Auch bei öfterem Commutiren ergaben sich die Endwerthe der Stromstärken, grösser bei positiver, als bei negativer kleiner Electrode, nahezu gleich. Es mag bemerket werden, dass, wenn die kleine Electrode, frisch eingesetzt, zuerst negativ gemacht wurde, die Stromstärke mit der Zeit, wenn der Strom geschlossen blieb, etwas stieg, z. B. in dem vorliegenden Fall in vier Minuten von 0,0757 auf 0,0918. Würde die kleine Electrode, frisch eingesetzt, positiv gemacht, so wuchs sogleich die Stromstärke mit der Zeit.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle verzeichnet. e ist die electromotorische Kraft in Volt, i_- und i_+ die Stromstärken in Mikroampère bei negativer und positiver kleiner Electrode, w_- und w_+ die Widerstände in Megohm in beiden Fällen. Für die kleine electromotorische Kraft von 16,8 Volt sind die constanten Endwerthe der Stromstärke angegeben; es ist auch hier das Verhältniss e/i gebildet und als Widerstand bezeichnet, obgleich eine kleine electrische Differenz der Electroden vorhanden war¹⁾ und die Polarisation hier möglicherweise nicht zu vernachlässigen ist; übrigens war sie, nach Versuchen mit der Wippe zu urtheilen, nur klein.

Anilin. $K = 923 \cdot 10^{-15}$ (18°). Electrode II. Temperatur 19,1°.

e	i_-	i_+	w_-	w_+	$\frac{w_-}{w_+}$
16,8	0,0919	0,215	188	78,2	2,34
217	1,321	1,82	184	119	1,58
644	4,25	5,00	151	126	1,20
1286	8,89	10,2	145	126	1,15

Man könnte auf den ersten Blick vermutthen, dass der grössere Widerstand bei negativer kleiner Electrode von der Bildung eines schlecht leitenden Ueberzuges auf derselben herrührte; doch spricht dagegen schon die Abnahme, welche w_+ mit zunehmender Stromstärke zeigt, und die Versuche des § 28 lehren entscheidend, dass durch den Strom das

1) Wenn die beiden Electroden ohne eingeschaltete Batterien durch das Galvanometer verbunden wurden, belief sich die Stromstärke auf $\frac{1}{3} - 1$ Proc. der unter Anwendung einer electromotorischen Kraft von 16,5 Volt erhaltenen.

specifische Leitungsvermögen der Flüssigkeit auf grössere Entfernung von der Electrode hin geändert wird, zunimmt an der Anode, abnimmt an der Kathode.

Die Tabelle lehrt, dass der Widerstand zwischen den Electroden mit wachsender Stromstärke sich ändert, ab- oder zunimmt, je nachdem die kleine Electrode Kathode oder Anode ist. Einem Beobachter, welchem die mit der Zeit unter der Einwirkung des Stromes sich vollziehende Änderung des specifischen Leitungsvermögens entginge, würde es scheinen, als ob eine Abweichung vom Ohm'schen Gesetze stattfände, in dem einen oder anderen Sinne, je nachdem die kleine Electrode Anode oder Kathode ist.

Mit zunehmender Stromstärke nähert sich das Verhältniss w_-/w_+ nach der letzten Columnne der Einheit und nehmen die scheinbaren Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze ab.

Ich verzeichne hierunter noch zwei ähnliche mit Anilin gemachte Versuche.

Anilin. $K = 923 \cdot 10^{-15}$ (18°). Electrode I. Temperatur 18°.

e	i_-	i_+	w_-	w_+	$\frac{w_-}{w_+}$
15,6	0,0542	0,132	288	118	2,44
206	0,830	1,31	248	157	1,58
611	2,66	3,50	230	175	1,31
1146	5,26	6,59	218	174	1,25

Anilin. $K = 4370 \cdot 10^{-15}$ (25°). Electrode I.

e	i_-	i_+	w_-	w_+	$\frac{w_-}{w_+}$
15,1	0,294	0,692	51,4	21,8	2,36
162,6	3,99	5,47	40,8	29,6	1,37
899,5	22,6	26,8	39,7	38,6	1,18

§ 11. Mischungen aus Anilin und Xylol verhalten sich umgekehrt, d. h. der Widerstand ist hier bei negativer kleiner Electrode kleiner, als bei positiver. Die Versuche der folgenden Tabelle beziehen sich auf eine Xylolanilinmischung, welche in 100 ccm 45,5 ccm Anilin vom Leitungsvermögen $923 \cdot 10^{-15}$ (18°) enthielt.

Xylolanilinmischung. 45,5 ccm Anilin in 100 ccm.

$K = 56,4 \cdot 10^{-15}$ (18°). Electrode II. Temperatur 14,8°.

e	i_-	i_+	w_-	w_+	$\frac{w_-}{w_+}$
15,5	0,0123	0,00543	1260	2850	0,44
196	0,112	0,0869	1750	2250	0,78
577	0,333	0,290	1730	1990	0,87
1069	0,668	0,600	1600	1880	0,90

Auch hier stellten sich bei grösseren Werthen der electro-motorischen Kraft ziemlich constante Werthe der Stromstärke rasch her, während bei kleineren Kräften (15,5 Volt) die Aenderungen der Stromstärke beim Commutiren sich in messbarer Zeit vollzogen. So stieg, während die kleine Electrode negativ war, der Strom in $3\frac{1}{2}$ Minuten von 0,0088 auf 0,0123, so sank, während die kleine Electrode positiv war, der Strom in $2\frac{1}{2}$ Minuten von 0,0080 auf 0,0055. Die scheinbaren Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz sind hier im allgemeinen von entgegengesetztem Sinn wie bei Anilin.

Aehnliche Resultate gab eine Xylolanilinmischung von demselben Mischungsverhältniss, zu welcher käufliches Anilin verwendet wurde und welche viel besser leitete.

Xylolanilinmischung. 45,5 cem Anilin in 100 ccm.

$K = 1020 \cdot 10^{-15}$ (22,4°).

e	i_-	i_+	w_-	w_+	$\frac{w_-}{w_+}$
8,07	0,102	0,036	79,1	225	0,35
209	2,06	1,40	102	150	0,68
611	5,73	4,46	107	137	0,78
1253	11,6	9,25	108	136	0,79

§ 12. Zu der folgenden Mischung wurde wieder destillirtes Anilin verwandt; sie ist der am schlechtesten leitende Körper, welcher untersucht wurde.

Xylolanilinmischung. 18,2 cem Anilin in 100 ccm.

$K = 4,85 \cdot 10^{-15}$ (14,8°). Electrode II. Temperatur 11,9°.

e	i_-	i_+	w_-	w_+	$\frac{w_-}{w_+}$
183	0,00136	0,00202	135000	90400	0,67
535	0,00333	0,00728	160000	73500	0,46
982	0,00631	0,0193	156000	50900	0,33

Die Zeiten, innerhalb deren die angegebenen Werthe der Stromstärke sich herstellten, entgingen der Beobachtung. Die

scheinbaren Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz finden in demselben Sinne, wie im vorigen Falle statt.

§ 13. 0,355 g Trichloressigsäure, welche über Phosphor-pentoxyd unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet waren, wurden in 18,2 ccm destillirtem Anilin aufgelöst, darauf wurde Xylol zugesetzt, bis das Volumen der Lösung 100 ccm betrug. Die folgende Tabelle zeigt das Verhalten dieses Körpers, welcher etwa 13 mal so gut als der vorige und ungefähr so gut wie die erste Mischung des § 11 leitete.

Xylolanilinmischung. 18,2 ccm Anilin mit 0,355 g Trichloressigsäure in 100 ccm. $K = 62 \cdot 10^{-15}$ (17,6°). Electrode II. Temperatur 17,5°.

e	i_-	i_+	w_-	w_+	$\frac{w_-}{w_+}$
14,5	0,00735	0,00689	1970	2100	0,94
191	0,0964	0,0935	1980	2040	0,97
533	0,290	0,282	1840	1890	0,97
1033	0,624	0,612	1660	1690	0,98

Der Widerstand zwischen den Electroden ist hier nur um einige Procente grösser, wenn die kleine Electrode positiv, als wenn sie negativ ist, die scheinbaren Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz sind verhältnissmässig gering.

§ 14. Endlich habe ich Versuche derselben Art mit Amylalkohol gemacht, einer Substanz, die ein complicirtes Verhalten zeigte, auch verhielten sich verschiedene Proben verschieden.

Die eine Probe war als reiner Amylalkohol erhalten und dann von mir destillirt worden, dabei änderte sich das Leitungsvermögen unbedeutend. Bei Anwendung einer electro-motorischen Kraft von 14,5 Volt sank jedesmal nach dem Commutiren die Stromstärke zuerst, stieg alsdann und erreichte, wenn die kleine Electrode negativ war, einen höheren Werth, als wenn sie positiv war. Bei Anwendung der grösseren electro-motorischen Kraft stellten sich ziemlich constante Werthe der Stromstärke in sehr kurzer Zeit her.

Amylalkohol destillirt. $K = 3200 \cdot 10^{-15}$ (17,1°).

Temperatur 15,3°. Electrode II.

e	i_-	i_+	w_-	w_+	$\frac{w_-}{w_+}$
14,45	1,24	0,995	11,6	14,5	0,80
218	12,7	12,0	16,9	17,7	0,95
637	36,2	33,7	17,6	18,9	0,93
1218	68,6	63,5	17,7	19,1	0,93

Die folgende Tabelle bezieht sich auf eine unreine, besser leitende Probe und zeigt einen etwas anderen Verlauf.

Amylalkohol, unrein. $K = 21300 \cdot 10^{-15}$ (17°). Electrode I.

e	i_-	i_+	w_-	w_+	$\frac{w_-}{w_+}$
10	1,95	1,07	5,12	9,33	0,55
135	19,5	14,5	6,92	9,31	0,74
372	39,8	33,7	9,35	10,4	0,85
676	66,1	57,2	10,2	11,8	0,86

§ 15. An der kleinen drahtförmigen Electrode finden bei Anwendung grösserer electromotorischer Kräfte sichtbare Strömungen statt. Dieselben wurden in einem Glastroge mit planparallelen Wänden untersucht, welcher im Lichten 1 cm breit, 5 cm lang und 5 cm hoch war (Fig. 4). Von den beiden planparallelen Platten, welche die breite Vorder- und Hinterwand bildeten, war, um ein bequemes Reinigen zu ermöglichen, eine lose; sie wurde beim Gebrauch durch die Messingfassung M mit Korkeinlage angepresst und schloss dann ohne Anwendung von Fett völlig dicht. Gewöhnlich wurden zwei kleine Electroden aus Platindraht, 0,39 mm dick, 4,1 mm lang, benutzt, welche einander, wie Fig. 4 zeigt, gegenüberstanden (App. 1). Bei einigen Versuchen wurde einer kleinen Electrode aus Platindraht (0,39 mm dick, 3 mm lang) eine grössere Quecksilberfläche Q als zweite Electrode gegenübergestellt (App. 2, Fig. 5).

Die Strömungen können, wie O. Lehmann angiebt, durch die Schlierenmethode gesehen oder an eingebrachten Pulvern beobachtet werden.

Bei den Versuchen nach der Schlierenmethode entwarf eine achromatische Linse von 7,5 cm Oeffnung von einem mit Auer'schem Glühlicht beleuchteten, 198 cm entfernten Spalt ein reelles Bild; dasselbe fiel in 260 cm Entfernung von der Linse auf einen mit einem Spalt versehenen, vor das Objectiv eines Fernrohrs gesetzten Schirm, welcher zur Abblendung des Spaltbildes diente. Dicht hinter der Linse befand sich der Trog, und das Fernrohr wurde auf die zu beobachtenden Electroden eingestellt.

Bei den Versuchen nach der zweiten Methode wurde in die Flüssigkeit etwas Lykopodiumpulver gebracht und die

Strömungen wurden durch das Fernrohr oder durch eine Lupe an der Bewegung des Pulvers beobachtet.

Die Bilder im Schlierenapparat sind je nach der angewandten Substanz von sehr verschiedener Deutlichkeit, am deutlichsten bei Anilin und Amylalkohol, weniger deutlich bei den Xylolanilinmischungen, und bei den Mischungen der §§ 12 und 13 war kaum etwas zu bemerken. Bei Anilin und Amylalkohol sieht man im allgemeinen helle Schichten von den Electroden sich fortbewegen, nach der Schnelligkeit, mit welcher die Schichten sich bewegen und nach der Entfernung, bis zu welcher sie gelangen, kann man die Stärke der Strömung beurtheilen.

Was die Bewegung des Pulvers anlangt, so könnte diese zum Theil daher führen, dass die Körnchen durch Berührung mit den Electroden sich laden und dann von diesen abgestossen werden, in welchem Falle die Bewegung des Pulvers kein richtiges Bild der Strömungen liefern würde. Doch spricht der Augenschein im Fall des Lykopodiums sehr dafür, dass die erwähnte Wirkung unbeträchtlich ist; man sieht deutlich, wie die Körnchen, ehe sie mit den Electroden in Berührung kommen, von den Strömungen erfasst werden. Die Beobachtungsweise durch das Pulver hat verschiedene Vortheile. Zunächst ist sie auf alle Fälle gleichmässig anwendbar; weiter erkennt man deutlich, ob ein Abstrom von oder ein Zustrom zu der Spitze einer kleinen Drahtelectrode stattfindet. Endlich kann man bei dem Apparat 1, wenn an beiden Electroden ein Abstrom stattfindet, die relative Stärke desselben an beiden Electroden ziemlich gut beobachten. Nennt man nämlich einen Strom, welcher von der einen Spalte zur anderen geht, einen axialen, einen Strom, welcher senkrecht zur Verbindungsleitung der beiden Spitzen gerichtet ist, einen äquatorialen Strom, so finden in der Nähe der beiden Spitzen axiale Strömungen statt, diese sind aber an einer gewissen Stelle zwischen den Spitzen in einen äquatorialen Strom übergegangen. Liegt nun bei gleichen Spitzen diese Stelle in der Mitte zwischen ihnen, so ist der Abstrom an beiden Spitzen von gleicher Stärke, liegt jene Stelle der Spalte 1 näher, als der Spalte 2, so ist der Abstrom an 2 stärker als an 1. Von dem Einfluss der Ungleichheit der Spitzen kann man sich dabei durch Commutiren des Stromes befreien.

§ 16. Die mit den verschiedenen Substanzen unter Anwendung einer electromotorischen Kraft von ungefähr 1200 Volt gewonnenen Ergebnisse sind folgende.

Anilin destillirt. $K = 923 \cdot 10^{-15}$ (18).

App. 1. $i = 10,2$. Im Schlierenapparat sieht man einen starken Abstrom an der *positiven* Spitze, kann aber nicht mit Sicherheit entscheiden, ob an der negativen Spitze ein schwacher Abstrom oder ein Zustrom stattfindet; dass Letzteres der Fall ist, wird an der Bewegung des Pulvers deutlich erkannt. Auch bei 600 Volt waren noch Strömungen sichtbar, bei 200 Volt nicht mehr.

App. 2. Sowohl wenn die Spitze positiv, als auch wenn sie negativ war, wurde ein Abstrom an ihr beobachtet, aber derselbe war im ersten Falle erheblich stärker, als im zweiten. Es war $i+ = 9,02$, $i- = 7,82$.

Xylolanilinmischung 45,5 ccm Anilin in 100 ccm.

$K = 96,4 \cdot 10^{-15}$ (18,2°).

App. 1. $i = 1,5$. An beiden Spitzen findet ein Abstrom statt, aber derselbe ist hier an der *negativen* Spitze bedeutend stärker, als an der positiven.

Xylolanilinmischung 18,2 ccm Anilin in 100 ccm.

$K = 4,85 \cdot 10^{-15}$ (19,3°).

App. 1. $i = 0,040$. Im Schlierenapparat war kaum etwas zu sehen. Die Pulverbewegung zeigte Abstrom an beiden Spitzen, erheblich *stärkeren* an der *negativen*, als an der *positiven*.

Xylolanilinmischung 18,2 ccm Anilin in 100 ccm mit

0,355 g Trichloressigsäure. $K = 62 \cdot 10^{-15}$ (17,8°).

App. 1. $i = 0,24$. Im Schlierenapparat war kaum etwas zu sehen. Die Pulverbewegung zeigte, dass an beiden Spitzen ein Abstrom von ungefähr derselben Stärke stattfand, indem ungefähr in der Mitte zwischen den Spitzen der axiale Strom in den äquatorialen übergegangen war.

Amylalkohol.

Derselbe zeigte auch hier ein complicirtes Verhalten und verhielten sich verschiedene Proben verschieden.

App. 1. Probe I. $i = 17,3$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{An der positiven Spitze ist der} \\ \text{Abstrom stärker, als an der nega-} \\ \text{tiven.} \end{array} \right.$
 ,, II. $i = 20,4$

Probe III. $i = 35,1$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{An der negativen Spitze ist der} \\ \text{Abstrom stärker, als an der posi-} \\ \text{tiven.} \end{array} \right.$
 ,, IV. $i = 122$

§. 17. Man kann weiter, wie dies schon Reitlinger¹⁾ bei Terpentinöl gethan hat, die Kräfte, welche die Strömungen veranlassen, durch ein Flugrädchen sichtbar machen. Das von mir benutzte Rädchen (Fig. 6) war ein 4 cm langer Messingdraht von einem Glasmöhre umgeben; die Spitzen an den Enden waren 0,32 mm dicke, 7 mm lange, vorn zugespitzte Platindrähtchen; das Ganze wog 0,543 g. In das Glasmöhre war ein Loch geblasen, durch welches die den Messingdraht tragende Stahlspitze hindurchging. Sie war mittels Syndetikon in das Glasrohr G bei α und β eingekittet. Das Rädchen bildete die eine, ein vergoldeter Messingzylinder M die andere Electrode.

Bei der Beschreibung der mit diesem Apparate erhaltenen Ergebnisse nenne ich die Drehung des Rädchen rechtläufig, wenn es so, wie das electrische Flugrad in Luft sich dreht.

$$\text{Anilin } K = 953 \cdot 10^{-15} (16,2^\circ).$$

Rädchen negativ, $i = 38,9$. Es findet keine Drehung des Rädchen statt, wie lange man auch warten mag. Rädchen positiv, $i = 58,5$. Das Rädchen setzt sich sofort in rechtläufige Bewegung und macht im Mittel aus 5 Beobachtungen eine Umdrehung in 54 sec.

Wird hierauf die Stromrichtung umgekehrt, also das Rädchen wieder negativ gemacht, so führt es zuerst eine rückläufige Bewegung von etwa 90° aus und steht dann still. Durch Klopfen wurde eine Tendenz zu rückläufiger Bewegung erkannt. Rechtläufige Bewegung wurde bei negativem Rädchen hier nie beobachtet.

$$\text{Xyloanilinmischung } 45,5 \text{ ccm Anilin in } 100 \text{ ccm.}$$

$$K = 72,3 \cdot 10^{-15} (16,8^\circ).$$

1) E. Reitlinger, Wien. Ber. 35. p. 98. 1859.

Rädchen positiv, $i = 4,81$. Das Rädchen dreht sich rechtläufig und macht eine Umdrehung in 46 sec. Rädchen negativ, $i = 6,81$. Das Rädchen dreht sich rechtläufig und macht eine Umdrehung in 33,4 sec. Wird es hierauf wieder positiv gemacht, so führt es eine rückläufige Bewegung aus, eine um so grössere, je längere Zeit es vorher negativ gewesen ist, steht dann still und setzt sich hierauf rechtläufig in Bewegung. Wird es demächst wieder negativ gemacht, so tritt sofort die rechtläufige Bewegung ein; immer ist die Drehungsgeschwindigkeit hier grösser, wenn das Rädchen negativ, als wenn es positiv ist.

Amylalkohol.

Das Rädchen dreht sich rechtläufig, mag es positiv oder negativ sein; im einzelnen sind die Erscheinungen hier so complicirt, dass ich von näherer Beschreibung absehe.

§ 18. Der Zusammenhang zwischen den Thatsachen der §§ 15—17 und denen der §§ 10—14 fällt in die Augen: der Abstrom ist an der Electrode, an welcher der Strom das specifische Leitungsvermögen erhöht, stärker, als an derjenigen, an welcher er es erniedrigt; in dem letzteren Falle kann sogar — wie beim Anilin — der Abstrom in einen Zustrom übergehen. Dass beim Amylalkohol dieser Zusammenhang nicht klar hervortritt, dürfte nach dem § 14 geschilderten complicirten Verhalten dieses Körpers nicht auffallen. Auch ist es nicht schwer, jenen Zusammenhang theoretisch zu begründen.

§ 19. Theorie der convективen Strömung. Ueberall im Innern eines von einem stationären electricischen Strom durchflossenen homogenen, isotropen Leiters erfüllt das Potential der freien Electricität die Gleichung $\Delta V = 0$, ebenso wie im Innern eines homogenen ursprünglich unelectrischen Isolators, welchen man electricischen Kräften aussetzt. In beiden Fällen befindet sich folglich keine freie Electricität im Innern und werden keine ponderomotorischen Kräfte electrostatischen Ursprungs auf das Innere ausgeübt. Handelt es sich also um eine sonstigen äusseren Kräften entzogene Flüssigkeit, so ist der hydrostatische Druck in ihr constant und Strömungen können nicht entstehen. Daraus geht hervor, dass Strömungen freie Electricität im Innern und mithin heterogene Beschaffenheit der Flüssigkeit anzeigen.

Man denke sich nun im Innern der Flüssigkeit ein Flächenstück AB , welches zwei Theile 1 und 2 verschieden Leitungsvermögens voneinander trennt; der Strom → gehe von 1 nach 2, das specifische Leitungsvermögen von 1 sei grösser, als das von 2. Vor Eintritt des stationären Zustandes wird dann mehr positive Electricität in 1 gegen AB hingeführt, als in 2 von AB fortgeführt wird; dadurch empfängt AB eine positive Ladung und die von 1 gegen 2 hin gerichtete elektrische Kraft treibt folglich die positiv geladene Trennungsfläche von 1 gegen 2 hin, d. h. in der Richtung abnehmenden Leitungsvermögens.

Die folgende Betrachtung verallgemeinert diesen Schluss und lehrt zugleich den Werth der ponderomotorischen Kraft kennen.

Sei K das specifische Leitungsvermögen, welches wir uns in der heterogenen Flüssigkeit stetig variabel denken, so gilt für den stationären Strom die Gleichung:

$$(4) \quad \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial V}{\partial z} \right) = 0.$$

Bedeutet ϱ die electrische Raumdichte, so ist, wenn electrostatisches Maass benutzt wird:

$$(5) \quad \varrho = - \frac{1}{4\pi} \Delta V.$$

Aus (4) und (5) folgt:

$$(6) \quad \frac{\partial V}{\partial x} \cdot \frac{\partial K}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} \cdot \frac{\partial K}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial z} \cdot \frac{\partial K}{\partial z} - 4\pi \varrho \cdot K = 0.$$

$\Re \cdot d\tau$ sei die ponderomotorische Kraft, welche auf ein geladenes Raumelement wirkt, $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$ seien die Komponenten von \Re nach den Coordinatenachsen. Es ist:

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{X} = -\varrho \cdot \frac{\partial V}{\partial x} = -\frac{1}{4\pi K} \cdot \frac{\partial V}{\partial x} \left(\frac{\partial V}{\partial x} \cdot \frac{\partial K}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} \cdot \frac{\partial K}{\partial y} \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. + \frac{\partial V}{\partial z} \cdot \frac{\partial K}{\partial z} \right). \end{array} \right.$$

Entsprechende Ausdrücke gelten für \mathfrak{Y} und \mathfrak{Z} .

Ist nun $\mathfrak{Y} = \mathfrak{Z} = 0$, wie z. B., wenn V von y und z unabhängig ist, so wird:

$$(7a) \quad \mathfrak{X} = -\frac{1}{4\pi K} \cdot \frac{\partial K}{\partial x} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2.$$

d. h. die Flüssigkeit wird in der Richtung abnehmenden Leitungsvermögens getrieben mit einer Kraft, welche $(\partial V / \partial x)^2$ d. h. dem Quadrat der electrischen Feldstärke proportional ist.

Im allgemeinen Fall seien in einem Punkt α, β, γ die Richtungscosinus der resultirenden electrischen Kraft, l, m, n , die Richtungscosinus der nach der Seite kleineren Leitungsvermögens hin gerichteten Normale der Fläche $K = \text{constans}$; ε der von 0 bis π gerechnete Winkel zwischen N und der resultirenden electrischen Kraft. Es ist:

$$\alpha = -\frac{1}{R} \cdot \frac{\partial V}{\partial x} \text{ etc. } l = -\frac{\partial K}{\partial x} \cdot \frac{1}{M} \text{ etc.}$$

wenn man mit R die electrische Feldstärke

$$R = + \sqrt{\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)^2}$$

bezeichnet und

$$M = + \sqrt{\left(\frac{\partial K}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial K}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial K}{\partial z}\right)^2}$$

setzt. Weiter ist:

$$\cos \varepsilon = \alpha l + \beta m + \gamma n = \frac{1}{M \cdot R} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial x} \cdot \frac{\partial K}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} \cdot \frac{\partial K}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial z} \cdot \frac{\partial K}{\partial z} \right).$$

Also nach (7):

$$\mathfrak{X} = -\frac{1}{4 \pi K} \cdot \frac{\partial V}{\partial x} \cdot M \cdot R \cdot \cos \varepsilon = \frac{1}{4 \pi K} \cdot M \cdot R^2 \cdot |\cos \varepsilon| \cdot \alpha.$$

Entsprechende Ausdrücke gelten für \mathfrak{Y} und \mathfrak{Z} . Daher wird:

$$(8) \quad \Re = \frac{1}{4 \pi K} \cdot M \cdot R^2 \cdot |\cos \varepsilon|,$$

wo $|\cos \varepsilon|$ den absoluten Werth von $\cos \varepsilon$ bedeutet.

Die Richtungscosinus von \Re sind $\pm \alpha, \pm \beta, \pm \gamma$, je nachdem ε spitz oder stumpf ist, d. h. die ponderomotorische Kraft ist proportional dem Quadrat der resultirenden electrischen Kraft und hat die Richtung der letzteren oder die entgegengesetzte, je nachdem in der Richtung der electrischen Kraft das Leitungsvermögen ab- oder zunimmt. *Die Flüssigkeit wird mithin stets nach Stellen kleineren electrischen Leitungsvermögens getrieben mit einer Kraft, welche dem Quadrat der electrischen Feldstärke proportional ist.*

§ 20. Bildet sich also, wie bei den Versuchen der §§ 10 bis 14, durch den Strom an einer Electrode eine Substanz,

welche besser leitet, als die von der Electrode entfernten Theile, so wird jene Substanz von der Electrode fortgetrieben; bildet sich eine Substanz, welche schlechter leitet, als die von der Electrode entfernten Theile, so wird jene Substanz gegen die Electrode hingetrieben. Damit ist der § 18 dargelegte Zusammenhang begründet.

§ 21. Eine schwach leitende Flüssigkeit, in welcher durch den Strom Substanzen von verändertem Leitungsvermögen jedenfalls nicht in erheblicher Menge gebildet werden, ist die § 13 beschriebene Lösung von Trichloressigsäure. Auch verhielten sich hier nach § 16 die beiden Electroden bezüglich der convektiven Strömung gleich; Strömungen waren aber vorhanden, und zwar waren diese von den Electroden fortgerichtet. Es scheint daher, dass auch, wenn durch den Strom keine Heterogenität bezüglich des Leitungsvermögens herbeigeführt wird, doch ein von den Electroden fortgerichteter Strom zu entstehen. In Verbindung hiermit scheinen die Entwicklungen des § 20 zu dem Schluss zu führen, dass an einer metallischen Electrode in einer Schicht von endlicher Dicke der Uebergang von dem kleinen Leitungsvermögen der Flüssigkeit zu dem grossen des Metalls erfolgt, und dass die Kräfte, welche die Convection bedingen, auf jene Schicht einwirken.

§ 22. Am Schlusse dieser Betrachtungen möchte ich auf einen Unterschied aufmerksam machen, welcher zwischen den hier entwickelten Anschauungen über electrische Convection und den bisher üblichen zu bestehen scheint. Man hat, soviel ich sehe, bis jetzt an der Vorstellung fest gehalten, dass in das Innere der Flüssigkeit Electricität *nur* gelangt, indem Theilchen sich an den Electroden electrisch laden und, von diesen abgestossen, ihre Ladung in das Innere mitnehmen. Nach den Entwicklungen des § 19 gelangt indessen Electricität in das Innere der heterogen gewordenen Flüssigkeit durch den electrischen Strom, unabhängig von mechanischen Bewegungen, eine Art des Transports, welche in derselben Weise in einen starren, in derselben Weise heterogen gewordenen Körper hinein stattfindet und viel schneller wirkt, als die Beförderungsweise, welche die ältere Vorstellung angiebt.

§ 23. Bekanntlich ist auch in Gasen die Convection an einer electrisch geladenen Spitze je nach dem electrischen Vor-

zeichen der Spitze von verschiedener Stärke. Es wird daher die Frage nahe gelegt, ob dieser polare Unterschied auf ähnlichen Gründen beruht, wie der polare Unterschied, welcher bezüglich der Convection bei den Versuchen der §§ 16—17 sich zeigte und § 19—20 erklärt wurde.

§ 24. Die durch den Strom gebildeten Substanzen veränderten Leitungsvermögens werden bei den Versuchen der §§ 10—14 durch die Strömungen an der kleinen Electrode von dieser fortgeschafft. Hierdurch erkläre ich es mir, dass mit wachsender electromotorischer Kraft, also mit wachsender Intensität der Strömungen das Verhältniss w_-/w_+ sich bei jenen Versuchen in der Regel der Einheit nähert.

§ 25. Wir wenden uns nun zu der Frage, wie die §§ 10 bis 14 geschilderten Widerstandsänderungen an den Electroden entstehen und wie weit sie sich in das Innere der Flüssigkeit hineinerstrecken. Die folgenden Versuche geben über diese Frage Aufschluss.

Ein 22 cm langes cylindrisches Rohr *AB* (Fig. 7) enthält an den Enden die kreisförmigen Platin electroden 1 und 5, welche den Röhrenquerschnitt beinahe ausfüllen; die Electroden sind an Platindrähten befestigt und diese in das Rohr eingeschmolzen, sodass die freien Enden aus demselben herausragen. An das Rohr sind drei Rohrstutzen *a*, *b*, *c* angesetzt, durch welche dünne, in Glasröhrchen *g* eingeschmolzene Platindrähte 2, 3, 4 als Sonden in das Innere des Rohres eingeführt werden können. Nachdem das Eohr mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist, werden die Electroden 1 und 5 in einen Stromkreis eingeschaltet, welcher außerdem einen bekannten Widerstand w_0 enthält. Bei den Flüssigkeiten der §§ 10 bis 14 ist w_0 der § 5 beschriebene Normalwiderstand von einigen dreissig Megohm, bei besser leitenden Körpern ein Manganinwiderstand von $10^4 \Omega$. Der Versuch bestand nun darin, dass nach Schliessung des Stromes von Zeit zu Zeit die Potentialdifferenzen an den Enden von w_0 und zwischen 1 und 2, 2 und 3, 3 und 4, 4 und 5 gemessen wurden. Bezeichnet man diese Potentialdifferenzen bez. durch p_0 , p_{12} , p_{23} , p_{34} , p_{45} , durch i die Stromstärke, durch w_{12} den Widerstand zwischen der Electrode 1 und dem die Sonde 2 enthaltenden Röhrenquerschnitt, durch w_{23} den Widerstand zwischen den

die Sonden 2 und 3 enthaltenden Querschnitten etc., durch π_1 und π_5 die Polarisation der Electroden 1 und 5, so ist:

$$p_0 = i \cdot w_0, \quad p_{12} = \pi_1 + i \cdot w_{12}, \quad p_{23} = i \cdot w_{23}, \quad p_{34} = i \cdot w_{34}, \\ p_{45} = \pi_5 + i \cdot w_{45},$$

mithin:

$$(9) \quad w_{12} = w_0 \cdot \frac{p_{12} - \pi_1}{p_0}, \quad w_{23} = w_0 \cdot \frac{p_{23}}{p_0}, \quad w_{34} = w_0 \cdot \frac{p_{34}}{p_0}, \quad w_{45} = w_0 \cdot \frac{p_{45} - \pi_5}{p_0}.$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass, wie der Versuch bestätigt, die Sonden merklich gleichartig sind.

Bei den Versuchen mit schlecht leitenden Flüssigkeiten wurde eine Batterie von ungefähr 1200 Volt angewandt, in welchem Fall die Polarisationen π_1 und π_5 zu vernachlässigen waren. Bei den Versuchen mit besser leitenden Flüssigkeiten wurden genäherte Werthe der Polarisationen π ermittelt und in Rechnung gebracht. Es konnten so die Widerstandsänderungen in den verschiedenen Theilen des Rohres verfolgt werden.

§ 26. Zur Messung der Potentialdifferenzen p_{ik} wurden i und k mit den Belegungen eines Condensators verbunden, dessen eine Belegung zur Erde abgeleitet war; nach Abtrennung des Condensators von i und k wurde jener durch das Galvanometer des § 6 ohne Nebenschluss entladen; die Galvanometerausschläge sind dann den zu messenden Potentialdifferenzen proportional. Bei kleinen Potentialdifferenzen wurde ein Elliott'scher Condensator angewandt, welcher Capacitäten zwischen 0,05 und 1 Mikrof. liefern konnte; bei grösseren Potentialdifferenzen gebrauchte ich einen Luftcondensator, dem ich eine Capacität von 0,00013 Mikrof. ertheilte. Er war (Fig. 8) aus zwei kreisrunden Messingplatten J und A von 20 cm Durchmesser und 2,8 mm Dicke gebildet. Die untere, zur Erde abgeleitete Platte ruhte auf einem Holzbrette H , das durch drei Schrauben s verstellt werden konnte; die obere Platte wurde von dem Messingstabe m getragen, welcher in einer Hülse h verschiebbar war und in ihr in einer beliebigen Entfernung von der unteren Platte festgestellt werden konnte. Die Hülse war an einer breiten Eisenschiene E befestigt und diese ruhte auf drei dicken Siegelackstützen S . Wenn bei diesem Condensator die Isolation der Platten voneinander sich mangelhaft erwies, so konnte dies jedesmal auf

die Gegenwart kleiner Fäserchen zwischen den Platten zurückgeführt werden, indem diese Fäserchen bei etwas stärkerem Electrisiren der oberen Platte sich aufrichteten und eine leitende Verbindung zwischen den Platten herstellten. Entfernt wurden die Fäserchen durch Abbrennen, indem die einander zugekehrten Flächen der aus dem Apparat herausgenommenen Platten durch einen Bunsen'schen Brenner stark erhitzt wurden; es ist dieses das einzige Mittel, welches nie versagte.

§. 27. Fig. 9 zeigt schematisch die Zusammenstellung der Apparate. P ist eine Platte aus schwer schmelzbarem Paraffin, welche 12 Quecksilbergruben 1—6 und α bis ζ enthält. Mit ϵ und ζ sind die Klemmen des Galvanometers, mit γ und δ die Belegungen des Condensators C verbunden. An 6 ist das eine, an 5 das andere Ende des Widerstandes w_0 angelegt; von den Nämpfen 1—5 führen Drähte zu den gleich bezeichneten Stellen des Versuchsröhres. In die Quecksilbergruben A und B der Paraffinplatte P_1 tächten die Poldrähte der Batterie, A ist mit 1, B mit dem Ende D des Widerstandes w_0 verbunden. Der Gang eines Versuchs ist folgender: nach Schluss des Stromes werden die Gruben 5 und 6 bez. an β und α leitend angeschlossen und wird die Stromstärke gemessen, indem man α und β bez. mit ϵ und ζ und darauf, um zu commutiren, umgekehrt bez. mit ζ und ϵ verbindet. Die Empfindlichkeit des Galvanometers verringert man dabei, wenn nöthig, durch einen der Nebenschlüsse. Hierauf werden die Potentialdifferenzen p gemessen, z. B. p_{13} , indem man 1 an β , 2 an α anschliesst und durch eine gewöhnliche Wippe, die zwischen den Gruben α bis ζ arbeitet, den Condensator lädt und ihn durch das ohne Nebenschluss gebrauchte Galvanometer entlädt. Der Versuch wird nach abgemessenen Zeitintervallen wiederholt.

§ 28. Es wurde zuerst reines Anilin in der beschriebenen Weise untersucht. Hier, wie auch bei den Versuchen der §§ 29—31 wurde eine electromotorische Kraft von ungefähr 1200 Volt angewandt, sodass die Polarisation der Electroden zu vernachlässigen war. Die Messung der Potentialdifferenzen geschah durch den § 26 beschriebenen Luftcondensator. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

Es bedeutet t die seit dem Beginn des Versuchs (d. h. seit dem Stromschluss) verstrichene Zeit, θ die Temperatur, i die Stromstärke in Mikroamp., w den Widerstand in Megohm, Σw den Widerstand zwischen den Electroden 1 und 5. K_{12} ist das mittlere Leitungsvermögen der Flüssigkeitssäule, deren Widerstand w_{12} ist, wenn das ursprüngliche Leitungsvermögen = 100 gesetzt wird ($K'_{12}/K_{12} = (w_{12}/w'_{12})$).

Anilin. $K = 1200 \cdot 10^{-15} (18,7^\circ)$.

t	θ	i	+			-		Σw
			K_{12}	K_{23}	K_{34}	K_{45}		
0	12,5	6,10	100	100	100	100	191	
1 ^h 1'	12,8	5,52	112	98	80	66	226	
2 ^h 57'	12,5	8,42	116	80	34	35	387	
4 ^h 7'	12,4	8,11	182	59	34	34	409	
5 ^h 11'	12,4	3,04	139	56	34	33	420	
21 ^h	11,7	1,88	101	33	20	21	679	

Die anfänglichen Werthe der Widerstände w_{12} bis w_{45} waren 41,4; 49,3; 47,8; 52,2.

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass das specifische Leitungsvermögen in dem der Anode anliegenden, 5 cm langen Röhrenabschnitt in den ersten 5 Stunden nach Stromschluss wächst, dass es aber in den übrigen Röhrenabschnitten abnimmt und zwar am meisten in dem der Kathode anliegenden Röhrenabschnitt. In weiteren 16 Stunden ist eine weitere Abnahme des mittleren specifischen Leitungsvermögens erfolgt und zwar in allen vier Röhrenabschnitten; dadurch ist aber nicht ausgeschlossen, dass in unmittelbarer Nähe der Anode eine weitere Zunahme des Leitungsvermögens eintritt. In Fig. 10a ist ein Theil dieser Resultate graphisch dargestellt; die Abscissen sind den Abständen von der Anode, die Ordinaten dem Leitungsvermögen proportional gemacht. Das für einen Röhrenabschnitt beobachtete mittlere Leitungsvermögen wurde für die Mitte dieses Röhrenabschnittes in Rechnung gebracht.

Die geschilderten Resultate bestätigen die durch die Versuchsmethode des § 10 erhaltenen, ergänzen aber die letzteren, indem sie zeigen, dass die beobachteten Widerstandsänderungen von einer Änderung des specifischen Leitungsvermögens der Flüssigkeit herrühren, und dass diese Änderungen sich mit der Zeit weiter und weiter in das Innere der Flüssigkeit hinein erstrecken. Bei den Versuchen des § 10 p. 404 lag die Stromdichte

an der kleinen Electrode zwischen 4,7 und 0,042 Mikroamp. pro Quadratmillimeter, bei den Versuchen dieses Paragraphen zwischen 0,012 und 0,0037; daher vollzogen sich die Widerstandsänderungen bei jenen Versuchen schneller, als bei diesen.

§ 29. Ebenso wurde eine Xylolanilinmischung wie die des § 11 untersucht; hier wurden auch die Widerstandsänderungen nach Oeffnen des Stromes während 24 Stunden verfolgt, wobei der Strom immer nur während der 10—12 Minuten geschlossen blieb, welche zu einer Versuchsreihe erforderlich waren. In dem zweiten Theil der folgenden Tabelle sind die Zeiten t von dem Zeitpunkt des Oeffnens an gerechnet.

Xylolanilinmischung. 45,5 ccm Anilin in 100 ccm.

$$K = 375 \cdot 10^{-15} (15,6^\circ).$$

t	θ	i	K_{12}^+	K_{23}	K_{34}	K_{45}^-	Σ_w
0	13°	0,356	100	100	100	100	3364
42'	13	0,294	59	78	103	124	4271
3 ^h 5'	12,7	0,226	58	52	68	115	5296
6 ^h 16'	12,5	0,219	46	46	79	141	5472
21 ^h 34'	11,8	0,191	49	46	65	148	5563
Strom geöffnet							
2 ^h 7'	12,2	0,228	57	60	86	185	4412
6 ^h 35	12,9	0,262	74	85	111	127	8587
24 ^h 40	12,6	0,395	96	109	134	133	2931

Die anfänglichen Werthe der Widerstände w_{12} bis w_{45} waren 891, 877, 863, 733.

Die Xylolanilinmischung zeigt also auch nach der neuen Versuchsmethode ein Verhalten entgegengesetzt dem des Anilins, indem bei jener Mischung das Leitungsvermögen an der Anode abnimmt, an der Kathode wächst; wiederum erstreckt sich die Veränderung des Leitungsvermögens mit der Zeit weiter und weiter in das Innere hinein.

Nach dem Oeffnen des Stromes nähert sich das Leitungsvermögen wieder den Anfangswerten.

Fig. 10b ist ein Theil der Resultate graphisch dargestellt.

§ 30. Auch eine Xylolanilinmischung, welche Trichlorsäure enthielt, wurde in derselben Weise geprüft.

Xylolanilinmischung. 45,5 ccm Anilin in 100 ccm mit 0,185 g Trichloressigsäure. $K = 871 \cdot 10^{-15}$ (11,4%).

t	θ	i	K_{12}^+	K_{23}	K_{34}	K_{45}^-	Σ_w
0	13°	2,72	100	100	100	100	446
2 ^h 30'	12,9	2,61	98	99	100	101	448
4 ^h 50'	12,8	2,59	89	91	91	101	476
27 ^h 50'	18,8	2,48	96	100	102	106	442

Die anfänglichen Werthe der Widerstände w_{12} bis w_{45} waren 109, 116, 115, 106.

In Uebereinstimmung mit den Versuchen des § 13 sind die Aenderungen des Leitungsvermögens hier nur sehr gering, indem sie sich nach 28 Stunden nur auf einige Procente der Anfangswerte belaufen.

§ 31. Die folgende Tabelle enthält die mit Amylalkohol angestellten Versuche.

Amylalkohol. $K = 2940 \cdot 10^{-15}$ (16,8%).

t	θ	i	K_{12}^+	K_{23}	K_{34}	K_{45}^-	Σ_w
0	12,6°	10,0	100	100	100	100	127
25'	12,4	8,21	129	101	66	75	148
1 ^h 22'	12,5	7,27	152	67	55	87	170
3 ^h 53'	12,2	7,72	99	82	66	87	156
5 ^h 52'	12,2	7,48	90	88	68	88	156
7 ^h 14'	12,2	7,38	89	80	67	86	160
22 ^h 1'	11,9	5,19	62	55	58	89	200

Die anfänglichen Werthe der Widerstände w_{12} bis w_{45} waren 28,6; 33,8; 32,1; 32,1.

Die Resultate sind hier etwas complicirter, als in den vorigen Fällen, was sich auch durch die Untersuchungsweise des § 14 gezeigt hat. Das Leitungsvermögen nimmt an der Anode zuerst zu, dann ab; an der Kathode zuerst ab, dann zu.

Ein Theil der Resultate ist Fig. 10c graphisch dargestellt.

§ 32. Wenn man in Betracht zieht, dass beim Anilin das specifische Leitungsvermögen in den beiden der Kathode benachbarten Röhrenabschnitten durch den Strom auf den fünften Theil des Anfangswertes reducirt wird, so kommt man zu dem Schluss, dass wenigstens $\frac{4}{5}$ des Leitungsvermögens des untersuchten Anilins auf einer fremden Beimengung beruhen, welche durch den Strom fortgeschafft wird. Auch gewöhnliches destillirtes Wasser leitet jedenfalls zum grössten Theil durch

fremde Beimengungen.¹⁾ Diese Ueberlegung führte mich darauf, den Versuch auch mit destillirtem Wasser zu machen. Da aber dieses viel besser leitet, als die bisher untersuchten Substanzen, so wurde eine Batterie von nur 8 Messelementen gebraucht. Entsprechend wurde als Normalwiderstand der Manganinwiderstand von $10^4 \Omega$ und zur Messung der Potentialdifferenzen p (§ 25) der Elliott'sche Condensator (§ 26) benutzt; und zwar zur Bestimmung von p_{12} bis p_{45} 0,05 Mikrof., zur Bestimmung von p_0 0,5 Mikrof. Die Polarisation ist in diesem Falle nicht zu vernachlässigen. Um einen genäherten Werth derselben zu finden, ermittelte ich die Potentialdifferenzen p_{12} und p_{45} auch nach Oeffnen des Stromes durch Condensator und Galvanometer mittels einer Capacität von 0,2 Mikrof. Natürlich ist dieses Verfahren nicht exact und zwar sind die gefundenen Werthe der Polarisation zu klein. Die Sonden zeigten, ebenso geprüft, nach Oeffnen des Stromes keine in Betracht kommende Potentialdifferenz, waren also hinreichend gleichartig.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate des Versuchs, wobei die Polarisationen π_1 und π_5 nach § 25 (9) in Rechnung gebracht sind.

Destillirtes Wasser $K = 7 \cdot 10^{-10}$.
Polarisation anod. 0,72 Volt, kathod. 0,85 Volt.

t	θ	i	\bar{K}_{12}	K_{23}	K_{34}	\bar{K}_{45}	Σ_w
0	17,5°	25,0	100	100	100	100	0,605
3 ^h 10'	18,7	30,4	180	105	94	134	0,503
4 ^h 36'	17,1	35,4	248	196	—	137	—
20 ^h 50'	17,1	45,8	418	179	99	239	0,339

Strom geöffnet
23^h 30' 14,6° 26,2 108 107 103 96 0,585

Die anfänglichen Werthe der Widerstände w_{12} bis w_{45} waren 0,149, 0,156, 0,153, 0,147.

Es zeigen sich hiernach beim Wasser ähnliche Erscheinungen wie bei den bisher geprüften Substanzen mit dem Unterschiede, dass beim Wasser an beiden Electroden das specifische Leitungsvermögen zunimmt. In 21 Stunden ist in der der Kathode anliegenden Abtheilung das mittlere specifische Leitungsvermögen auf das Vierfache, in der nächsten

1) F. Kohlrausch u. A. Heydweiller I. c.

Abtheilung auf das $1\frac{3}{4}$ fache des Anfangswertes gestiegen, in der folgenden Abtheilung ist es ungeändert geblieben und in der letzten, der Anode anliegenden Abtheilung ist es auf das $2\frac{1}{4}$ fache des Anfangswertes gestiegen. Die Folge hiervon ist, dass der ganze Widerstand zwischen den Electroden 1 und 5 abgenommen hat, nämlich von 0,605 auf 0,339. Oeffnet man darauf den Strom, so werden mit der Zeit diese Widerstandsänderungen rückgängig, und in 24 Stunden nach Oeffnen des Stromes hat sich der ursprüngliche Werth des Leitungsvermögens bis auf 8—10 Proc. des Anfangswertes wieder hergestellt. Fig. 11a sind diese Resultate nach § 28 graphisch dargestellt; die gestrichelten Linien beziehen sich auf die Zeiten nach Oeffnen des Stromes.

In der geschilderten Erscheinung erkennt man das Verhalten wieder, welches die Hrn. F. Kohlrausch und A. Heydweiller¹⁾ in Betreff der durch längeren Stromschluss bewirkten Widerstandsverminderung des Wassers beschrieben haben.

§ 33. Es lassen sich nun sämtliche in den §§ 28—32 beschriebenen Erscheinungen unter der Voraussetzung, dass die untersuchten Körper verdünnte Lösungen eines Electrolyten sind, durch die bekannte Theorie der electrolytischen Leitung erklären. Doch lässt sich diese Erklärung einer directen Prüfung in den bisher behandelten Fällen nicht unterziehen, weil man die Ionen in jenen Fällen nicht kennt. Ich habe daher, nachdem ich mir die betreffenden Anschauungen gebildet hatte, dieselben an Fällen geprüft, für welche alle Daten bekannt sind, für welche sich also der Erfolg im Voraus übersehen lässt. Diese Fälle mögen zuerst theoretisch erörtert werden.

§ 34. Man stelle sich in dem Versuchsrohr § 25 eine wässrige verdünnte Lösung von H_2SO_4 vor. Bei der Leitung des Stromes wird dann, wie Fig. 12a veranschaulicht, das Kation H_2 gegen die Kathode, das Anion SO_4 gegen die Anode hingeschoben. An letzterer regenerirt sich SO_4 zu H_2SO_4 ; an der Kathode wird H_2 freigemacht und der Electrolyt nicht regenerirt. Die Folge davon ist, dass an der Anode die Concentration des Electrolyten zunimmt und das Leitungsvermögen entsprechend wächst; mit der Zeit, indem die Con-

1) F. Kohlrausch u. A. Heydweiller, Wied. Ann. 53. p. 219. 1894.

centrationszunahme durch Diffusion in das Innere des Electrolyten hinein sich fortpflanzt, erstreckt sich die Zunahme des Leitungsvermögens tiefer und tiefer in das Innere hinein.

An der Kathode hingegen, wo die Flüssigkeit an leitender Substanz ärmer wird, nimmt das Leitungsvermögen ab, und indem die Fortschreibung der Ionen fortgeht, erstreckt sich die Abnahme des Leitungsvermögens mit der Zeit tiefer und tiefer in das Innere hinein. Die Diffusion wirkt der Abnahme des Leitungsvermögens entgegen, aber auch ohne Diffusion bleibt praktisch immer noch Leitung übrig, da ein wässriger Electrolyt ausser der hineingebrachten leitenden Substanz immer noch andere leitende Substanzen unbekannter Art enthält.

In dem besprochenen Fall hängt die Wirkung nur von der Geschwindigkeit des Anions ab. Da endlich die Veränderung des Leitungsvermögens an der Kathode augenscheinlich die Vermehrung desselben an der Anode überwiegt, so nimmt der Widerstand zwischen den Electroden zu.

Aehnlich wird sich eine wässrige verdünnte Lösung von KOH verhalten mit dem Unterschied, dass hier, wie Fig. 12 b veranschaulicht, das Leitungsvermögen an der *Kathode* wächst, wo K zu KOH, H frei machend, sich regenerirt, während es an der Anode abnimmt, wo aus $2(\text{OH})$, H_2O und O entsteht. Der Erfolg wird hier durch die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations bedingt.

Es hande sich endlich um eine wässrige Lösung von K_2SO_4 . In diesem Falle wird, wie Fig. 12 c veranschaulicht, K_2 gegen die Kathode, SO_4 gegen die Anode hin getrieben; durch Reaction mit dem Lösungswasser entsteht aus K_2 2KOH , aus SO_4 H_2SO_4 ; es wächst an der Kathode sowohl als an der Anode das Leitungsvermögen, erstens weil die Concentration leitender Substanz zunimmt, zweitens weil nach F. Kohlrausch das molekulare Leitungsvermögen von KOH und $\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ grösser, als das von $\frac{1}{2}(\text{K}_2\text{SO}_4)$ ist. Da endlich für K_2SO_4 die Hittorf'sche Ueberführungszahl $n = \frac{1}{2}$ ist, beide Ionen gleich schnell wandern und das molekulare Leitungsvermögen von $\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ grösser, als das von KOH ist, wird das Leitungsvermögen an der Anode mehr als an der Kathode wachsen.

§ 35. Um die Zeit zu finden, innerhalb deren die beschriebenen Wirkungen sich vollziehen, muss man die Ge-

schwindigkeiten, mit welchen die Ionen sich bewegen und welche zu berechnen F. Kohlrausch¹⁾ gelehrt hat, in Betracht ziehen.

Seien u_a und u_k die Geschwindigkeiten des Anions und Kations bezüglich, s_k die Dichte des Kations, d. h. die in Grammen ausgedrückte Masse desselben im Cubikcentimeter, q der Querschnitt des Rohres, A_k das electrochemische Aequivalent des Kations, d. h. die pro Ampérestunde ausgeschiedene Menge des Kations in Grammen, i die Stromstärke in Ampère. Ist die Lösung so verdünnt, dass nach Arrhenius alle electrolytischen Moleküle dissociirt sind, so ist

$$(10) \quad i = \frac{(u_a + u_k) \cdot s_k \cdot q}{A_k}.$$

Die Lösung enthalte ein Grammäquivalent des Electrolyten in V Litern. Ist \mathfrak{A}_k das Aequivalentgewicht des Kations, d. h. sein Atomgewicht getheilt durch die Werthigkeitszahl, so ist

$$(11) \quad \frac{s_k}{\mathfrak{A}_k} \cdot 1000 = \frac{1}{V}.$$

Setzt man das electrochemische Aequivalent des Silbers für die Ampérestunde gleich 4,025 g, das Atomgewicht des Silbers gleich 107,7, so ist

$$(12) \quad \frac{A_k}{4,025} = \frac{\mathfrak{A}_k}{107,7}.$$

Aus (10) bis (12) ergiebt sich:

$$(13) \quad u_a + u_k = \frac{i}{q} \cdot \frac{4,025}{107,7} \cdot 1000 V = 37,4 \cdot V \cdot \frac{i}{q},$$

Ist n die Hittorf'sche Ueberführungszahl, also

$$n = \frac{u_a}{u_a + u_k}, \quad 1 - n = \frac{u_k}{u_a + u_k},$$

so entsteht endlich:

$$(14) \quad \begin{cases} u_a = n \cdot \frac{i}{q} \cdot 37,4 \cdot V \frac{\text{cm}}{\text{Stunde}}, \\ u_k = (1 - n) \cdot \frac{i}{q} \cdot 37,4 \cdot V \frac{\text{cm}}{\text{Stunde}}. \end{cases}$$

§ 36. Ich habe die entwickelten Anschauungen geprüft, indem ich den Versuch des § 32 mit wässrigen Lösungen von $\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{SO}_4)$, KOH und $\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ anstellte.

^K 1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 200. 1879.

Das specifische Leitungsvermögen der Flüssigkeiten wurde in dem Kohlrausch'schen Widerstandsgefäß § 7 bestimmt, der Widerstand unter Anwendung einer Batterie von 200 Volt mit dem Normaljodcadmiumwiderstand w_0 des § 5 verglichen.

Für $\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ fand ich, indem $V=10000$ gemacht wurde, $K = 37,3 \cdot 10^{-10}$ ($17,8^\circ$). Für das benutzte destillierte Wasser war $K = 3,7 \cdot 10^{-10}$ (18°), daher das Leitungsvermögen der Schwefelsäure $33,6 \cdot 10^{-10}$ bei $17,8^\circ$, welcher Werth mit dem von F. Kohlrausch¹⁾ gegebenen $31,2 \cdot 10^{-10}$ so nahe übereinstimmt, als bei der geringen Sorgfalt, mit welcher die Lösung bereitet war, erwartet werden konnte.

Für $\frac{1}{2}(\text{K}_2\text{SO}_4)$ ergab sich, indem wieder $V=10000$ war $K=14,8 \cdot 10^{-10}$ (18°); für das benutzte Wasser war $K=3,3 \cdot 10^{-10}$ (18°). Daraus ergiebt sich das Leitungsvermögen des $\frac{1}{2}(\text{K}_2\text{SO}_4)$ in der Lösung zu $11,5 \cdot 10^{-10}$. F. Kohlrausch gibt $12,5 \cdot 10^{-10}$ (18°).

§ 37. Die folgende Tabelle enthält in den Bezeichnungen des § 29 die Resultate der Versuche.

$\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{SO}_4)$. $V = 10000$. $K = 37,3 \cdot 10^{-10}$ ($17,8^\circ$).

Polarisation anod. 0,74 Volt, kathod. 0,77 Volt. E. K. = 12 Volt.

t	θ	i	+			-		Σw
			K_{12}	K_{23}	K_{34}	K_{45}		
0	$18,8^\circ$	99,1	100	100	100	100	0,103	
1 ^h 48'	$18,9^\circ$	91,4	125	108	91	92	0,107	
6 ^h 24'	$17,9^\circ$	69,8	136	127	93	38	0,141	
22 ^h 10'	$16,7^\circ$	62,2	129	106	89	81	0,164	

Die anfänglichen Werthe der Widerstände w_{12} bis w_{45} waren 0,0243, 0,0256, 0,0269, 0,0261.

KOH. $K = 10 \cdot 10^{-10}$ ($16,7^\circ$).

Polarisation anod. 0,18 Volt, kathod. 0,04 Volt. E. K. = 16 Volt.

t	θ	i	+			-		Σw
			K_{12}	K_{23}	K_{34}	K_{45}		
0	$16,4^\circ$	41,2	100	100	100	100	0,339	
1 ^h 24'	$16,2^\circ$	38,9	69	96	97	134	0,362	
4 ^h 41'	$16,2^\circ$	39,9	60	91	99	142	0,379	
7 ^h 25'	$15,1^\circ$	43,2	86	110	107	112	0,380	
22 ^h 30'	$14,1^\circ$	39,4	62	82	99	173	0,376	

Die anfänglichen Werthe der Widerstände w_{12} bis w_{45} waren 0,0845, 0,0857, 0,0863, 0,0826.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 196. 1885.

$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$. $V = 10\,000$. $K = 14,8 \cdot 10^{-10}$ (18°).
Polarisation anod. 0,18 Volt, kathod. 0,08 Volt. E. K. = 16 Volt.

t	θ	i	K_{12}	K_{24}	K_{46}	K_{45}	Σ_w
0	18,4°	58	100	100	100	100	0,256
1 ^h 44'	19,5°	84	238	175	116	108	0,178
4 ^h 15'	18,8°	123	400	267	126	192	0,125
23 ^h	14,3°	143	450	294	164	291	0,097
Strom geöffnet							
4 ^h 55'	16,2°	122	494	237	133	258	0,114
21 ^h 30'	15,4°	98	358	177	110	144	0,158
47 ^h	19,8°	94	247	229	121	145	0,151
68 ^h 30'	18°	81	213	178	110	129	0,174
95 ^h 50'	18°	77	166	155	106	127	0,191
141 ^h 30'	17,5°	68	184	126	108	113	0,217
214 ^h 40'	15,8°	58	106	102	94	104	0,253

Die anfänglichen Werthe der Widerstände w_{12} bis w_{45} waren 0,0612, 0,0650, 0,0646, 0,0649.

Diese Resultate bestätigen, wie man sieht, die theoretischen Ueberlegungen. Was die Geschwindigkeit anlangt, mit welcher die Widerstandsänderungen sich vollziehen, so ist z. B. für $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$, $n = 0,21$; da die Stromstärke i zwischen 62,2 und 99,1 Mikroamp. lag und der Querschnitt q des Rohres 5,1 qcm betrug, so ergiebt sich aus (14) § 35, dass die Wanderungsgeschwindigkeit u_a des Anions zwischen 0,97 und 1,52 cm/Stunde lag. Für $\frac{1}{2}(\text{K}_2\text{SO}_4)$ ist $n = 0,5$, die Stromstärke lag zwischen 58 und 143, die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen zwischen 2,1 und 5,2 cm/Stunde. Die berechneten Werthe sind der Geschwindigkeit, mit welcher die Widerstandsänderungen sich vollziehen, ganz entsprechend. Für den Fall von $\frac{1}{2}(\text{K}_2\text{SO}_4)$ wurde auch verfolgt, wie nach Oeffnen des Stromes die Widerstandsänderungen durch Diffusion wieder rückgängig werden. Wie man sieht, haben sich in 215 Stunden die ursprünglichen Werthe der Widerstände bis auf einige Procente der Anfangswerthe wieder hergestellt.

Die auf KOH bezügliche Versuchsreihe zeigt eine Unregelmässigkeit, indem zwischen der 4. und 8. Stunde nach Stromschluss die eingetretenen Widerstandsänderungen zum grossen Theil wieder rückgängig werden, um sich alsdann bis zur 28. Stunde aufs Neue in regelmässiger Weise zu vollziehen.

Solche Unregelmässigkeiten zeigen sich stets, wenn das Versuchsröhr ungleichmässig erwärmt, z. B. von der Sonne beschienen wird.

Das Verhalten einer sehr verdünnten Lösung von $\frac{1}{2}$ (K_2SO_4) ist nach dem Vorstehenden ähnlich dem Verhalten des destillirten Wassers, sowie es aus den Versuchen von F. Kohlrausch und Heydweiller und denen des § 32 dieses Aufsatzes hervorgeht; nur ist die durch den Strom bewirkte Zunahme des Leitungsvermögens bei Wasser an der Kathode, bei $\frac{1}{2}$ (K_2SO_4) an der Anode am grössten. Am deutlichsten wird jene Aehnlichkeit aus der Fig. 11 erkannt, in welcher die mit Wasser und K_2SO_4 angestellten Versuche nebeneinander graphisch dargestellt sind. Zur Erklärung des Verhaltens des Wassers reicht also die Annahme hin, dass dasselbe sein Leitungsvermögen zum grössten Theil einer Substanz verdankt, welche, der Hauptsache nach, ein ähnliches Verhalten, wie $\frac{1}{2}$ (K_2SO_4) zeigt.

§ 38. Nach §§ 28—29 verhält sich das Anilin wie eine sehr verdünnte Lösung von KOH, und verhalten sich Xylolanilinmischungen wie sehr verdünnte Lösungen von H_2SO_4 ; nach dem Vorstehenden dürfte es kaum einem Zweifel unterliegen, dass die Gründe für das übereinstimmende Verhalten auch die nämlichen sind. Man muss sich also im Anilin und in den Xylolanilinmischungen einen Electrolyten in grosser Verdünnung gelöst denken, welcher das Leitungsvermögen jener Substanzen jedenfalls zum Theil bedingt. Das complicirte Verhalten des Amylalkohols könnte darauf beruhen, dass in ihm mehrere Electrolyte gelöst sind. Beim Anilin führen dabei, wie schon im § 32 bemerkt wurde, die Beobachtungen zu dem Schluss, dass hier zum mindesten $\frac{4}{5}$ des Leitungsvermögens auf jenem gelösten Electrolyten beruhen.

Da indessen die Natur des letzteren unbekannt ist, so schien es erwünscht, die gegebenen Anschauungen an einer sehr verdünnten Lösung eines bekannten Electrolyten im Anilin weiter zu prüfen; von dieser Lösung musste verlangt werden, dass ihr Leitungsvermögen zum grössten Theil auf jenem bekannten Electrolyten beruht. Nach mehrfachen Versuchen fand ich eine sehr verdünnte Lösung von Methylenblau im Anilin diesem Zweck entsprechend, eine Lösung, auf welche ich durch die Versuche von O. Lehmann¹⁾ auf-

1) O. Lehmann, Ztschr. f. phys. Chem. 14. p. 815. 1894.

merksam wurde. Dieselbe bietet noch den Vortheil, dass man die electrolytische Wanderung des gelösten Stoffes mit dem Auge bemerken kann.

§ 39. Um ein Urtheil über die Leitung des Methylenblaus zu gewinnen, löste ich 0,0033 g Methylenblau ($(C_{16}H_{18}N_3S)Cl + 3H_2O$) in 25 ccm destillirtem Anilin und füllte 3 ccm der Lösung zu 100 ccm mit destillirtem Anilin auf; die so bereitete Lösung enthielt also 0,00396 g Methylenblau im Liter. Mittels des Atomgewichtes dieses Körpers (367,4) findet man die Verdünnungsgrösse $V = 0,93 \cdot 10^5$. Das Leitungsvermögen K der Lösung war $6580 \cdot 10^{-15}$ (18,3°), das des benutzten Anilins $914 \cdot 10^{-15}$ (17°). Das Leitungsvermögen der geringen Menge gelösten Methylenblaus ist folglich $5670 \cdot 10^{-15}$, über sechsmal so gross, als das des benutzten Anilins.

Die folgende Versuchsreihe wurde nach Maassgabe der §§ 25—27 mit einer Lösung von Methylenblau in Anilin gemacht, für welche ungefähr $V = 10^5$ war. Die angewandte electromotorische Kraft betrug ungefähr 1200 Volt.

t	θ	i	+				K_{45}
			K_{12}	K_{23}	K_{34}	K_{45}	
0	16,5°	49,7	100	100	100	100	
1 ^h 9'	16,1	30	43	67	65	83	
4 ^h 20'	15,8	23,3	34	34	55	86	

Die anfänglichen Werthe der Widerstände w_{12} bis w_{45} waren 6,50, 5,97, 6,41, 5,85.

Die Lösung war ursprünglich grünlich blau. 24 Minuten nach Stromschluss hatte sich an der Anode ein 3 mm dicker, farbloser Hof gebildet, auf 1 cm Entfernung von der Anode war die Flüssigkeit gelblich geworden. 1^h 9' nach Stromschluss war die Entfärbung bis auf 4 cm, nach einer weiteren halben Stunde bis auf 7 cm von der Anode fortgeschritten. Die gefundenen Widerstandsänderungen entsprechen diesen Beobachtungen insofern, als durch den Strom der Widerstand der an der Anode liegenden Abtheilung am meisten, der Widerstand der an der Kathode liegenden nur verhältnissässig wenig gesteigert wird.

§ 40. Folgende Versuche wurden angestellt, um die Fortbewegung des Farbstoffs durch den Strom näher zu untersuchen.

Zwei gleiche Röhren I und II (Fig. 13), von 2,3 qcm Querschnitt, welche unten einen eingeschmolzenen Platin-draht und etwas Quecksilber, darüber die § 39 beschriebene sehr verdünnte Lösung von Methylenblau in Anilin enthielten, wurden neben einander aufgestellt. In das eine Rohr I war oben ein Platinblech *P* eingeführt, welches etwa 1 cm tief in die Flüssigkeit eintauchte. Durch I wurde ein Strom von 10,1—8,8 Mikroamp. geleitet, für welchen dieses Platinblech und die Quecksilberoberfläche unten im Rohr die Electroden bildeten, II blieb stromlos.

Zuerst wurde der Strom von oben nach unten durch I geleitet. Einige Minuten nach Stromschluss hatte sich an der Anode ein mehrere Millimeter dicker farbloser Saum gebildet, welcher mit der Zeit dicker wurde. An der Kathode bildete sich ein dunkler blauer Saum, welcher später erschien, als der farblose an der Anode und $\frac{1}{2}$ Stunde nach Stromschluss etwa 3 mm dick geworden war. 16 Stunden nach Stromschluss war die Flüssigkeit in dem grössten Theil des stromdurchflossenen Rohres I heller, als in dem stromlosen Rohre II. Schüttelte man darauf die Flüssigkeit in I durch, so wurde, wie der Vergleich mit dem stromlosen Rohre II lehrte, die ursprüngliche Färbung *fast* völlig wieder hergestellt. Der Strom scheint daher hauptsächlich die Vertheilung des Farbstoffes im Rohr zu ändern. Noch deutlicher zeigte sich dies, als der Strom in umgekehrter Richtung durch I geleitet wurde, sodass die Kathode oben und über ihr ein stromloses Flüssigkeitsvolumen war. In dieses war nach 8 Stunden der Farbstoff fast gänzlich hineingewandert, eine ziemlich stark blau gefärbte Schicht bildend, gegen welche der übrige Theil des Rohres fast farblos erschien. Der Farbstoff ist also aus der Strombahn fast gänzlich herausgetrieben worden.

Aehnliche Versuche wurden mit demselben Erfolge in einem *U*-Rohr Fig. 14 von 2 qcm Querschnitt angestellt; in die offenen Enden waren Platinplatten als Electroden eingeführt, etwa 1—2 cm tief in die Flüssigkeit eintauchend. $\frac{3}{4}$ Stunden nach Stromschluss war der Anodenschenkel fast ganz entfärbt, an der Kathode hatte sich blaue Flüssigkeit angesammelt. 8 Stunden nach Stromschluss war der Farbstoff fast gänzlich aus der Strombahn herausgetrieben und

hatte sich in dem stromlosen Volumen über der Kathode angesammelt. Die Stromstärke betrug 7,8 Mikroamp.

Eine wässrige Lösung von Methylenblau zeigte dasselbe Verhalten (Stromstärke 6,3 Mikroamp.).

Der Zusammenhang dieser Erscheinungen mit den von O. Lehmann beschriebenen liegt auf der Hand.

Was ihre Erklärung anlangt, so ergiebt sich die Concentration des Farbstoffs an der Kathode unter der Annahme, dass das Kation $C_{16}H_{18}N_3S$ mittels eines in dem Lösungsmittel (Anilin, Wasser) enthaltenen Stoffs zu dem ursprünglichen Farbstoff oder einem ähnlichen sich regenerirt, so wie sich das Kation K bei der Electrolyse einer wässrigen Lösung von KOH zu KOH regenerirt. Die Bedigungen, unter welchen ein gelöster Farbstoff fast gänzlich aus der Strombahn herausgetrieben werden kann, ergiebt sich aus folgender Betrachtung, welcher wir wieder einen Fall, für den alle Daten vorliegen, zu Grunde legen.

§ 41. Wir nehmen also an, das Rohr Fig. 13 sei mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, oben sei die Anode, unten die Kathode. Nach § 35 (14) wird beim Durchgang des Stromes die gelöste Schwefelsäure mit der Geschwindigkeit $u_a = n \cdot 37,4 \cdot V \cdot i/q$ von der Kathode gegen die Anode hin fortgeschoben. Durch einen Querschnitt des Rohres wird folglich in der Secunde die Schwefelsäuremenge

$$u_a \cdot q \cdot c = n \cdot i \cdot 37,4 \cdot V \cdot c$$

hindurchgeführt, wenn c die Dichtigkeit der Schwefelsäure in der Lösung, d. h. die Zahl von Grammen im Cubikcentimeter bedeutet. Diese Menge ist von der Concentration c unabhängig, da $V \cdot c$ und sofern n von der Concentration unabhängig ist. Indem durch diese Wirkung des Stromes die Concentration der Schwefelsäure an der Anode vergrössert wird, entsteht ein Diffusionsstrom, durch welchen in der Secunde die Schwefelsäuremenge $-q \cdot k \cdot (\partial c / \partial x)$ von der Anode gegen die Kathode hin durch einen Querschnitt geführt wird. k bedeutet dabei den Diffusionscoefficienten, und die positive x -Axe ist von der Anode gegen die Kathode hin gerichtet. Soll dieser Diffusionsstrom die entgegengesetzte Wirkung des Stromes compensiren, so muss sein

$$-q \cdot k \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = n \cdot i \cdot 37,4 \cdot V \cdot c$$

Nach den Gesagten folgt hieraus, falls k als constant angesesehen wird, dass $\partial c / \partial k$ constant ist, also

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} c = a \cdot x + b \\ \text{wo } a = - \frac{n \cdot i \cdot 37,4 \cdot V \cdot e}{q \cdot k} \\ b = c_0 - \frac{1}{2} a \cdot l \end{array} \right.$$

wenn c_0 die ursprünglich überall gleiche Concentration, l die Länge des Rohres bedeutet und der Anfang der x in die Anode gelegt wird. Der für b angegebene Werth folgt aus der Gleichung

$$\int_0^l q \cdot c \cdot dx = q \cdot c_0 \cdot l.$$

Aus (15) ergiebt sich für $x = l$

$$(16) \quad c_l = c_0 - \frac{37,4 \cdot n \cdot i \cdot V \cdot e}{q \cdot k} \cdot \frac{l}{2}.$$

Soll nun der erörterte stationäre Zustand möglich sein, so muss sich aus (16) c_l als positive Grösse ergeben, d. h. es muss sein, indem $c_0 : c = V : V_0$:

$$\frac{i}{q} < \frac{2k}{37,4 \cdot n \cdot V_0 \cdot l}.$$

Nach Scheffer¹⁾ ist für die Diffusion von Schwefelsäure in Wasser $k = 1/24$ qcm/Stunde. Setzt man entsprechend dem Versuch des § 37 $V_0 = 10^4$, $l = 22$ cm, so wird mit $n = 0,21$

$$\frac{i}{q} < 4,83 \cdot 10^{-8}$$

während in dem erwähnten Versuche i/q im Mittel $16 \cdot 10^{-6}$ also ungefähr 330 mal so gross war.

Für diese Stromdichte ist also der stationäre Zustand nicht möglich und die Schwefelsäure wird durch den Strom an der Anode zusammengedrängt. Befindet sich an dieser, wie Fig. 13, ein stromloses Flüssigkeitsvolumen, so wird in dieses die an der Anode angehäufte Schwefelsäure hineindiffundiren und so allmählich zum grössten Theil aus der Strombahn entfernt werden. Ein solcher Vorgang wurde § 40

1) Scheffer in Landolt und Börnstein's Tabellen 1894. p. 306.

an einer sehr verdünnten Lösung von Methylenblau tatsächlich beobachtet.

Unter den Bedingungen der beschriebenen Versuche geschieht also die Fortführung der gelösten Stoffe durch den Strom vermöge der Ionenwanderung viel schneller, als durch die gewöhnliche Diffusion, was für die Versuche von O. Lehmann von Bedeutung ist. Die starken electricischen Ladungen, welche bei diesen Versuchen im Innern der Flüssigkeit beobachtet wurden, erklären sich nach § 19 durch die vom Strome bewirkte Heterogenität der Flüssigkeit.

§ 42. Die Versuche und Ueberlegungen der §§ 40—41 geben ein Mittel an die Hand, um durch den electricischen Strom einen Stoff, welcher in sehr geringer Menge in einer Substanz gelöst ist, aus ihr herauszuschaffen, um die Substanz „electricisch zu reinigen“.¹⁾ Ich glaube, dass dieses Mittel oft mit Vortheil zu dem bezeichneten Zweck benutzt werden kann, vielleicht auch für den Fall des Wassers.

§ 43. In dem vorstehenden Aufsatz glaube ich gezeigt zu haben, dass die Aenderung des Leitungsvermögens, welche der Strom in den untersuchten Körpern hervorbringt, die bei ihnen auftretenden Erscheinungen der Convection, sowie endlich die bei ihnen zu beobachtenden scheinbaren Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz sich aus der Annahme erklären, dass ihr Leitungsvermögen von einem Electrolyten abhängt, welcher in grosser Verdünnung in ihnen gelöst ist. Das Leitungsvermögen der untersuchten Stoffe geht hinab bis zum Werth $5 \cdot 10^{-15}$. Dass das ähnliche Verhalten noch schlechter leitender Körper, wie Xylol, Benzol, Terpentinöl u. a. auf ähnlichen Ursachen beruhe, halte ich für wahrscheinlich, verzichte aber darauf, eine Erklärung der an jenen Körpern beobachteten Erscheinungen von diesem Gesichtspunkte aus zu versuchen, weil hierbei unbewiesene Hypothesen verschiedener Art eingeführt werden müssten. Doch möchte ich zum Schluss eine Bemerkung machen, welche bei derartigen Erklärungsversuchen

1) H. Hertz fand, dass der Widerstand des Benzin unter der Wirkung des Stromes erheblich zunimmt, er spricht daher von „electricisch gereinigtem“ Benzin und schliesst aus jener Thatsache, dass das von ihm angewandte Benzin wahrscheinlich mehr durch gelöste, als durch suspendierte Substanzen verunreinigt war (Wied. Ann. **20**. p. 283. 1883).

in Betracht kommen dürfte. Die Ionengeschwindigkeiten sind nach § 35 (14) proportional mit $(i/q) \cdot V$, d. h. mit dem Product aus der Stromdichte in die Verdünnungsgrösse; die Quantität der in bestimmter Zeit durch den Strom gelieferten Zersetzungspredkte ist proportional mit i , der Stromstärke. Denkt man sich nun, dass für eine Lösung die Verdünnungsgrösse V mehr und mehr gesteigert und dabei die Stromdichte in demselben Verhältniss verkleinert wird, sodass das Product $(i/q) \cdot V$ constant bleibt, dann werden alle Erscheinungen, welche von den Ionengeschwindigkeiten abhängen, also insbesondere die von den Electroden ausgehenden Widerstandsänderungen und die damit zusammenhangenden Wirkungen ungeändert bleiben, während die Quantität der vom Strom gelieferten Zersetzungspredkte mehr und mehr abnimmt und damit das entscheidende Merkmal der electrolytischen Leitung mehr und mehr zurücktritt. Dieser Umstand mag der Annahme, dass Körper wie Xylol, Benzol, Terpentinöl u. a. electrolytisch leiten, hinderlich gewesen sein.

Freiburg i. Br., den 22. Jan. 1895.

3. Ueber die electrische Leitung; von K. Strecker.

Die gegenwärtigen Anschauungen über den Vorgang der electrischen Leitung scheinen mir einen Widerspruch zu enthalten zu dessen Beseitigung ich im Nachfolgenden einen Versuch machen möchte.

§ 1. Verbinden wir die Enden eines Metalldrahtes mit den Polen einer Electricitätsquelle, so bemerken wir, dass der Draht sich erwärmt, und dass er die Fähigkeit besitzt, eine Magnetenadel abzulenken. Wir deuten diese Erscheinungen so, dass sich ein Vorgang in der Umgebung des Drahtes abspielt, und betrachten als Träger dieses Vorganges wesentlich den Aether; der Vorgang pflanzt sich aus der Umgebung in den Draht selbst fort, wo sein Träger nicht mehr der Aether, sondern die wägbare Masse ist. Den Vorgang im Drahte nennen wir Erwärmung, den in seiner Umgebung electrischen Strom.

Die beiden Vorgänge sind durch eine Bedingung aneinander geknüpft; die in der Zeiteinheit längs des Drahtes fliessende electrische Energie ist gleich der in derselben Zeit vom Drahte aufgenommenen Wärmeenergie.

Nehmen wir statt des Metalldrahtes einen Stab aus einem Stoff, der nicht die Fähigkeit hat, electrische Energie in beliebigem Betrage in Wärme zu verwandeln, so entsteht kein Strom. Wir nennen Körper der letzteren Art Nichtleiter, Körper von der Art der Metalle Leiter. Das Leitvermögen lässt sich also auffassen als die Fähigkeit, die electrische Energie aus dem Aether aufzunehmen und in molekulare Energie umzuwandeln.

Der ätherische und der molekulare Vorgang sind an einander gebunden, wie Ursache und Wirkung.

§ 2. Wir wollen nun statt des betrachteten Metalldrahtes einen flüssigen Leiter, z. B. verdünnte Schwefelsäure, die in eine längere Glasröhre eingeschlossen ist, verwenden. Von der Electricitätsquelle führen wir zwei Platindrähte zu den Enden der Röhre und lassen sie dort in die Schwefelsäure eintauchen.

Längs der Platindrähte wird sich der Vorgang abspielen, wie vorher beschrieben. Beim Uebergang zu der Schwefelsäure muss aber die Electricität nach den üblichen Vorstellungen die Art ihres Auftretens ändern. Sie besteht hier nicht mehr in einer Zustandsänderung des Aethers, der den flüssigen Leiter umgibt, sondern sie wird jetzt eine Grösse, die sich in kleinsten Mengen den kleinsten Massentheilchen anheftet und durch eine Art Weitergabe von Theilchen zu Theilchen durch die Flüssigkeit hindurchgeht. Es sollte also mindestens der Vorgang im umgebenden Aether, vielleicht auch die Wärmebewegung im Leiter bei den Electrolyten anders sein als bei den Metallen.

§ 3. Dies ist nun tatsächlich nicht der Fall. Der Strom, der durch eine mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Röhre fliesst, lenkt die Magnetnadel genau ebenso stark ab und erwärmt den Leiter nach demselben Gesetze, als wenn er in einem Metallstabe flösse. Diese Beobachtung nöthigt uns also keineswegs, anzunehmen, dass die beiden Classen der Leiter die Electricität in wesentlich verschiedener Art leiten.

Eine derartige Annahme wird aber durch unsere Anschauung von den Vorgängen der Electrolyse gemacht. Bei metallischer Leitung spielt sich der electrische Vorgang nur im Aether ab, während im Leiter selbst eine molecularare, nicht-electrische Bewegung stattfindet; beim Electrolyten wird die electrische Energie durch die kleinsten Theilchen der Masse getragen; der Aether betheiligt sich nicht dabei.

Hier scheint mir ein Widerspruch vorzuliegen, der nur beseitigt werden kann, indem wir unsere Vorstellung von der electricischen Leitung so bilden, dass die electrolytische und die metallische Leitung aus denselben Gesichtspunkten erklärt werden.

§ 4. Für die metallischen Leiter nehmen wir an, dass sie die Fähigkeit besitzen, electrische Energie aus dem Aether aufzunehmen und in molecularare Energie, Wärme, zu verwandeln. Dieselbe Annahme, nur mit einer angemessenen Erweiterung, möchte ich für die electrolytischen Leiter machen.

Wir wissen, dass die Aufnahmefähigkeit für electrische Energie, das Leitvermögen, bei den Electrolyten von dem Vorhandensein der Ionen abhängt, und dass nicht dissociirte

Moleküle diese Fähigkeit nicht besitzen. Es ist demnach anzunehmen, dass hier die Ionen allein es sind, welche die electrische Energie in molekulare verwandeln.

Die Ionen des flüssigen Leiters nehmen aus dem Aether electrische Energie auf. Wir dürfen aus den optischen Verhältnissen schliessen, dass auch im Innern des Electrolyten sich Aether befindet, der sich einigermaassen ebenso frei bewegen kann, wie in der Luft oder im luftleeren Raum; wir können also hier sagen, dass die Ionentheilchen die electrische Energie aus dem in ihrer Nachbarschaft befindlichen Aether aufnehmen.

§ 5. Der Zustand eines nicht vom Strome durchflossenen Electrolyten ist folgender: In die Masse der nicht dissociirten Moleküle sind die Ionen in gleichmässiger Vertheilung eingestreut. Sie nehmen an der gewöhnlichen Wärmebewegung Theil, indem sie mit den Molekülen Stösse wechseln; hierbei findet ein Austausch der Geschwindigkeiten, ein Uebergang der kinetischen molecularen Energie von Theilchen zu Theilchen statt. Die kleinsten Theilchen, Moleküle wie Ionen verändern ihren Ort, aber ohne Bevorzugung einer Richtung; die gleichmässige Beschaffenheit der Flüssigkeit wird nicht geändert.

§ 6. Wir wollen nunmehr einen solchen Electrolyten in einen Stromkreis einschalten.

Die Ionen werden Energie aus dem Aether aufnehmen und sie in molekulare Energie verwandeln. Ob die letztere kinetisch oder potentiell sein wird, lässt sich *a priori* nicht mit Sicherheit sagen. Fälle, in denen kinetische ätherische Energie in potentielle molekulare Energie übergeht, gibt es mehrere Arten, z. B. die Magnetisirung des Eisens, die im Dielectricum eines Condensators bei der Ladung auftretende mechanische Spannung, viele Fälle chemischer Zerlegung durch den Strom. Wenn ein ähnlicher Vorgang sich im Electrolyten (weit von den Electroden) abspielt, so wird der Betrag an potentieller Energie, den ein Ionentheilchen enthält, von der augenblicklichen Stromstärke oder Spannung abhängen, wie auch beim Magnetisiren des Eisens und der Ladung eines Condensators der Inhalt eines Massentheilchens an potentieller Energie von den Verhältnissen des wirkenden Stromes abhängt. Es kann also wohl auf eine Art Ladung der Ionen

ein Theil der Energie verwendet werden, der aber später wieder gewonnen wird, und zwar in Form kinetischer Energie. Wenn der Strom aufhört, so kehren die Ionen, vorausgesetzt, dass sie überhaupt potentielle molekulare Energie aufgenommen haben, von selbst in den Zustand zurück, in dem sie vor Eintritt des Stromes gewesen sind. Dies ergiebt sich aus der Thatsache, dass ein Electrolyt, durch den ein Strom gegangen ist, abgesehen von den Grenzschichten an den Electroden, keine Eigenschaften aufweist, welche auf einen geänderten Zustand der Ionen hindeuten.

Wenn wirklich potentielle molekulare Energie auftritt, so wird sie ihrem Betrage nach eine untergeordnete Rolle spielen, sobald man die Betrachtung über einen nicht zu kurzen Zeitraum ausdehnt.

Wir wollen deshalb vorläufig die Frage, ob ein Theil der ätherischen Energie in potentielle molekulare Energie übergeht, offen lassen und die Betrachtung so weiter führen, als wenn die ganze Energie in kinetischer Form aufgenommen würde. Hierdurch schliessen wir allerdings eine genauere Betrachtung des Ueberganges der Energie aus dem Aether auf die Massentheilchen aus; wir begnügen uns einstweilen mit der *Thatsache* des Ueberganges — die wir in Uebereinstimmung mit der Maxwell'schen Anschauung behaupten — und versparen die theoretische Betrachtung auf eine spätere Gelegenheit.

§ 7. Kinetische Energie setzt Bewegung, Bewegung setzt Richtung voraus. Die Frage ist jetzt: wie werden sich die Ionentheilchen unter dem Einfluss der aufgenommenen kinetischen Energie bewegen?

Zunächst wissen wir, dass die Theilchen schon vor dem Eintritt des Stromes in Bewegung waren. Es wird sich also um die Änderungen dieser Bewegungen handeln. Der Einfachheit wegen soll aber die Betrachtung so angestellt werden, als seien die Theilchen im stromlosen Leiter in Ruhe; was dann von ihrer Bewegung gesagt wird, gilt eigentlich von derjenigen Komponente ihrer Bewegung, die von der Aufnahme der Energie aus dem Aether herrührt.

Bei der Bewegung der Ionentheilchen, die wir hier betrachten, handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um

eine Wirkung zwischen den Ionentheilchen und dem Aether in dem Augenblische, wo die Energie aus diesem in jene übergeht. Denn ein Strom, der neben einem Electrolyt oder durch einen im Electrolyt versenkten isolirten Draht fliesst, wirkt nicht auf die Ionen. Auch kann die Kraft nicht auf einer Wirkung zwischen Anion und Kation beruhen; denn die Theilchen beider Ionen sind gleichmässig untereinander gemischt und jede denkbare Kraft dieser Art, welche ein Theilchen nach einer Seite erfährt, würde durch eine entgegengesetzt gleiche Kraft nach der anderen Seite aufgehoben werden.

In den meisten Fällen, wo wir Wirkungen des Stromes auf eine wägbare Masse kennen lernen, z. B. bei der Ablenkung einer Magnetnadel durch den Strom, bei der Abstossung eines stromdurchflossenen Leiters durch einen anderen, ist die Richtung der erzeugten Bewegung von der Richtung des die Bewegung verursachenden Stromes abhängig; wo wir einen solchen polaren Einfluss nicht erkennen, wie z. B. bei der Anziehung des Eisens durch eine stromdurchflossene Spule, wissen wir, dass die polare Wirkung nur verdeckt wird durch das gleichzeitige Auftreten einer anderen.

Wir werden also von vornherein annehmen müssen, dass die Bewegung irgend eines Ionentheilchens unter dem Einfluss des Stromes von der Richtung des letzteren abhängt.

§ 8. Wenn dieser Strom ein Wechselstrom von ziemlich grosser Wechselgeschwindigkeit, z. B. von 100 Perioden in der Secunde, ist, so wird jedes Ionentheilchen während jeder Periode zwei entgegengesetzt gleiche Antriebe bekommen; es wird sich also bewegen, aber es wird dabei durchschnittlich ebenso lange Wege in der einen wie in der entgegengesetzten Richtung zurücklegen; die gleichmässige Beschaffenheit des flüssigen Leiters wird demnach nicht geändert.

Diese Bewegung der Ionentheilchen unterscheidet sich nicht wesentlich von derjenigen Bewegung, welche wir Wärme nennen. Die Ionentheilchen werden zwar etwas höhere kinetische Energie besitzen als die Moleküle; denn sie nehmen Energie von aussen auf, die Moleküle nicht; aber der Unterschied kann nur gering sein; denn die Ionentheilchen geben die Energie sogleich an die Moleküle weiter. Die Richtung der Ionentheilchen wird durch die Richtung des Stromes be-

einflusst, während die der Moleküle davon nicht unmittelbar berührt wird; aber da die Energie sich rasch in der ganzen Masse ausbreitet, so wird auch hierin kein bedeutender Unterschied zwischen Ionentheilchen und Molekülen bleiben. Der Vorgang im flüssigen Leiter unter dem Einfluss eines Wechselstromes ist demnach nur ein Wärmevorgang.

§ 9. Wir wollen jetzt den Electrolyten in einen Stromkreis mit einer electromotorischen Kraft von konstanter Richtung einschalten. Die Betrachtung dieses Falles zerlegen wir in zwei Theile; zunächst fassen wir nur den Electrolyten unter Ausschluss der Electroden und deren Nachbarschaft ins Auge und behandeln die Electroden und die ihnen zunächstliegende Schicht später besonders.

Zur grösseren Bequemlichkeit der Betrachtung wollen wir uns den Electrolyten in eine längere Glasröhre eingeschlossen denken. Mag nun der Vorgang im Aether und im Electrolyten sein wie er will, er wird jedenfalls eine bestimmte Orientirung zur Axe oder zum Querschnitt der Röhre haben. Der letztere scheint für die Betrachtung das bequemste Hülfsmittel abzugeben. Dieser Querschnitt der Röhre ist ein Aquipotential-schnitt.

Wir haben früher festgestellt, dass die Richtung, welche ein Ionentheilchen unter dem Einflusse des Stromes nimmt, von der Richtung des letzteren abhängt. Bei der Betrachtung des Wechselstromes war es nicht nöthig, eine weitere Annahme zu machen; beim Gleichstrom müssen wir dagegen der Frage nach der Art der Bewegung näher treten.

Die Bewegung der Ionentheilchen kann sehr manichfach gedacht werden; a priori lässt sich wohl kaum etwas Bestimmtes darüber festsetzen.

Um eine Wahl treffen zu können, wollen wir die That-sachen befragen. Die „Wanderung der Ionen“ zeigt uns, dass tatsächlich die Bewegung der Ionen senkrecht zum Aquipotential-schnitt stattfindet, und zwar die Bewegung des Kations in der einen, die des Anions in der entgegengesetzten Richtung.

Jedes Ionentheilchen gibt die empfangene Energie an benachbarte Moleküle, gelegentlich auch an benachbarte Ionentheilchen, auch an solche der entgegengesetzten Art, ab; während dieser Abgabe muss sich das Theilchen in der Rich-

tung, welche senkrecht zum Schnitt steht, und in dem Sinne, der ihm nach seiner Art und der Richtung des Stromes zu kommt, ein wenig voranbewegen; es gelangt also unter Abgabe seines Ueberschusses an kinetischer Energie in den benachbarten Schnitt, wo sich das Spiel wiederholt. Die Energie, welche durch die Fortbewegung der Ionentheilchen dargestellt wird, ist hiernach nur ein sehr geringer Theil der ganzen, aus dem Aether aufgenommenen Energie.

Die Bewegung im Innern des Electrolyts ist ihrer ganzen Art nach von einer gewöhnlichen Wärmebewegung nur wenig verschieden. Bei der letzteren sind alle Bewegungsrichtungen gleichmässig vertreten; man kann also immer eine Zahl Theilchen auswählen, welche z. B. alle dieselbe Geschwindigkeit und die Richtung senkrecht zum Querschnitt der Röhre besitzen. Ob diese Theilchen, wie in einer nicht vom electrischen Strome durchflossenen Flüssigkeit, von beliebiger Beschaffenheit sind, oder ob sie alle z. B. Kationentheilchen sind, das ist für das Thermometer, welches wir in die Flüssigkeit bringen, gleichgültig. Die Ionen einer Art bewegen sich nun gar nicht alle senkrecht zum Schnitt und mit derselben Geschwindigkeit; sie erhalten vielmehr nur eine Bewegungscomponente dieses Sinnes und gleicher Grösse, welche zu der vorhandenen Bewegung hinzukommt; der Unterschied des Vorganges im Electrolyt gegen eine gewöhnliche Wärmebewegung wird dadurch noch geringer.

Der Vorgang im Innern des Electrolyten, abgesehen von den Electroden und ihrer Nachbarschaft, ist demnach auch im Falle des Gleichstromes ein Wärmevorgang, der sich von dem gewöhnlichen Wärmevorgang nur unwesentlich unterscheidet. Der Unterschied besteht darin, dass von der gesammten, vom Electrolyten aus dem Aether aufgenommenen Energie ein kleiner Bruchtheil dazu verwandt wird, bestimmte, chemisch und physikalisch charakterisierte kleinste Theilchen polar zu verschieben, während bei der Aufnahme der Energie z. B. aus einer untergesetzten Heizflamme überhaupt keine polaren Erscheinungen auftreten.

§ 10. In der Nachbarschaft einer Electrode ändert sich das Bild; hier liegen die äussersten Ionentheilchen zwischen den kleinsten Theilchen der Electrode und denen des Electro-

lyten; die letzteren sind die nicht dissociirten Moleküle, also besonders das Lösungsmittel, die Anionen- und die Kationentheilchen. Die Ionentheilchen der äussersten Grenzschicht stehen also unter dem Einflusse verschiedener Kräfte, die von den verschiedenartigen Theilchen ihrer Umgebung ausgehen und sich im allgemeinen nicht gegenseitig aufheben.

Wenn die Electrode aus gleichmässigem Stoffe besteht, so können wir die vorhandenen Kräfte summirt denken längs einer Richtung, welche senkrecht zur Electrode steht; die Electrode selbst haben wir im allgemeinen als Aequipotential-schnitt anzusehen, dessen Form für die benachbarten Schnitte im Electrolyt maassgebend ist.

Wenn an der Electrode die Ionentheilchen in der einen und der entgegengesetzten Richtung verschoben werden sollen, so muss gegen die vorhandenen Kräfte Arbeit geleistet werden, in den meisten Fällen hauptsächlich gegen chemische Kräfte. Die in der Nachbarschaft der Electroden aus dem Aether aufgenommene Energie — und zwar oft erheblich mehr, als dem Leitvermögen des Electrolyten allein entspricht — wird demnach vorzugsweise in potentielle chemische Energie verwandelt, indem die Ionentheilchen hier ausgeschieden werden und sich zu Molekülen vereinigen (electromotorische Gegenkraft, Polarisation).

Schluss. Damit bin ich an der Grenze angelangt, die ich mir durch das Thema gesteckt habe. Ich bin mir wohl bewusst, dass das Gesagte noch manche Lücke enthält, so besonders die eine, auf die ich aufmerksam gemacht habe, wo es sich um den Uebergang der Energie aus dem Aether auf die Materie handelt. Das Vorhandensein dieser Lücke allein schon verbietet es, die Betrachtung zu einer Theorie der Electrolyse zu erweitern. Dagegen glaubte ich, die Betrachtung werde genügen, um zu zeigen, dass es möglich ist, die electrische Leitung sowohl der Metalle als der zersetzbaren Leiter — die electrische Leitung allein, zunächst ohne auch die chemischen Vorgänge an den Electroden einzubeziehen — mittels einer und derselben grundlegenden Annahme — der Maxwell'schen — zu erklären.

Gross-Lichterfelde bei Berlin, Januar 1895.

4. Ueber das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation von Eisenstäben bei Magnetisirung; von A. Bock.

1. Der Einfluss des Magnetismus auf die Elasticität von Eisen muss sehr gering sein. G. Wiedemann¹⁾ gibt an, dass ein Stahlstab, der magnetisiert wurde, seinen Longitudinalton nicht ändert. Wertheim²⁾ maass die Verlängerung eines Eisendrahtes durch Gewichte mit dem Mikroskop, einmal unter gewöhnlichen Umständen, dann, wenn der Draht durch eine von Strom durchflossene Drahtspirale magnetisiert wurde. Auf akustischem Wege untersuchte auch Wartmann³⁾ die Elasticität von Eisen- und Stahlplatten bei der Magnetisirung durch Klangfiguren, desgleichen die von Eisendrähten durch Longitudinal- und Transversaltöne. Trèves⁴⁾ erhielt bei der Untersuchung magnetisirter Stimmgabeln nach der Methode von Lissajoux Resultate, die indess nach G. Wiedemann¹⁾ nicht eindeutig sind.

Etwas Sichereres über Veränderung der Elasticität von Eisen durch Magnetisirung ist, meines Wissens wenigstens, nicht bekannt, und ich halte mich insofern berechtigt, vorliegende Untersuchung zu veröffentlichen. Dieselbe bildet gleichzeitig einen formalen Abschluss der Anwendbarkeit der Kirchhoff'schen Methode, Stäbe auf Elasticität zu untersuchen.

2. Bezüglich des Apparates und der Beobachtungsmethode ist hier wieder auf die Originalarbeit von Kirchhoff⁵⁾ und auf meine frühere Arbeit⁶⁾ zu verweisen. Das Eisen wird in Stabform von ca. 300 mm Länge, kreisförmigem Querschnitt, 3,5 mm ca. Durchmesser, nach der Angabe Kirchhoff's in dem Apparate untergebracht. Die Correctionen an den Spiegelablesungen fallen hier wieder weg, da nur relative Aende-

1) G. Wiedemann, *Die Lehre von d. Electricität* 3. p. 715. 1883.

2) Wertheim, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3) 12. p. 610. 1842.

3) Wartmann, *Ann. de Chim. et de Phys.* 24. p. 360. 1848.

4) Trèves, *Compt. rend.* 67. p. 321. 1868; *Archives des Soc. nat. N. S.* 33. p. 74. 1868.

5) Kirchhoff, *Pogg. Ann.* 108. p. 369. 1859.

6) Bock, *Wied. Ann.* 52. p. 609. 1894.

rungen gesucht werden. Die Beobachtungsreihen sollen hier theilweise angegeben werden, um einen Einblick in die Genauigkeit der Methode zu ermöglichen. X' , Y' sind die directen Ablesungen vom ersten Spiegel auf der ξ - bez. η -Axe der Scala; X'' , Y'' die Ablesungen am zweiten Spiegel; P bezeichnet das Gewicht, welches den Stab gleichzeitig biegt und tordirt. Aus den correspondirenden Ablesungen der X und Y wird das Mittel genommen. Das Mittel aus den Differenzen der X liefert die Biegung B , und das aus den Y die Torsion T in Scalenthälen. Die Grössen B und T sind umgekehrt proportional dem Elasticitäts- bez. Torsionsmodul. Das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation findet man nach Kirchhoff

$$\mu = \frac{T}{B} \cdot \frac{s}{2l} - 1,$$

wo s die halbe Länge des Stabes, $2l$ die doppelte Länge des Hebelarmes bedeutet, an welchem die Gewichte wirken.

1. Magnetisirter Stahl.

3. Harter englischer Stahl, der sich, wie vorher erprobt, stark permanent magnetisiren lässt, wird zuerst in unmagnetischem Zustande untersucht und man erhält Reihen, die kaum irgendwie durch elastische Nachwirkungen beeinträchtigt sind.

t^0	P	X'	Y'	X''	Y''
20	0	111,1	87,0	73,0	84,2
	100	88,1	59,1	96,9	112,0
	0	110,5	87,0	72,5	84,2
	100	88,1	114,7	96,2	56,2
20	0	111,1	87,0	73,0	84,1
	100	88,3	59,1	97,1	112,0
	0	111,1	86,9	78,1	84,1
	100	88,1	114,7	96,3	56,2
20	0	111,0	86,9	73,0	84,1
	t^0	P	X'	Y'	X''
		0	110,96	86,96	72,92
	20	100	88,20	59,10	97,00
	100	88,10	114,70	96,25	56,20
			$B = 23,26$	$T = 27,85$	
	t^0	P	X'	Y'	X''
21	0	111,0	86,9	73,0	84,1
	200	66,4	31,2	122,0	139,8
	0	111,9	86,9	73,9	84,1
	200	68,9	142,0	123,1	27,9

1) Kirchhoff, Pogg. Ann. 108. p. 369. 1859.

2) Bock, Wied. Ann. 52. p. 609. 1894.

t°	P	X'	Y'	X''	Y''
21	0	114,1	86,5	76,2	83,9
	200	68,8	31,0	124,2	139,5
	0	114,0	86,4	76,1	83,9
	200	68,0	142,0	122,1	28,0
21	0	118,6	86,6	75,6	83,9
t°	P	X'	Y'	X''	Y''
	0	112,92	86,66	74,96	88,98
	200	67,60	31,10	128,10	139,65
	200	68,48	142,00	122,60	27,95

$$B = 46,39 \quad T = 55,65$$

Für $P = 100$ ist $B = 23,19$ u. $T = 27,88$.

Der Stahlstab wird aus dem Apparate herausgenommen und auf einem sehr kräftigen grossen Electromagneten, der mit Maschinenstrom beschickt wurde, durch Streichen möglichst stark magnetisirt. Dabei konnte nicht ganz vermieden werden, dass die auf den Stab aufgelötheten Hebelarme aus Stahl auch etwas magnetisch wurden.

Es ergaben sich dann folgende Beobachtungsreihen.

t°	P	X'	Y'	X''	Y''
20	0	117,4	76,1	74,9	78,8
	100	94,2	48,5	95,5	107,0
	0	117,1	76,2	74,8	79,0
	100	94,0	104,1	97,9	51,1
20	0	117,1	76,2	74,7	78,9
	100	94,0	48,3	98,3	107,0
	0	117,1	76,2	74,6	79,0
	100	94,0	104,0	98,0	51,0
20	0	117,0	76,3	74,6	79,0
t°	P	X'	Y'	X''	Y''
	0	117,14	76,20	74,72	78,96
	20	100	94,10	48,40	98,40
	100	94,00	104,05	97,95	51,05

$$B = 23,27 \quad T = 27,90$$

t°	P	X'	Y'	X''	Y''
20	0	117,4	76,5	75,6	79,0
	200	72,0	20,9	123,3	135,0
	0	116,5	76,5	74,3	79,3
	200	71,0	132,3	122,0	23,6
20	0	116,9	76,8	75,1	79,1
	200	71,4	21,1	123,0	135,1
	0	117,0	76,7	75,4	79,4
	200	70,9	132,4	122,0	23,6
20	0	116,9	76,9	75,2	79,2
t°	P	X'	Y'	X''	Y''
	0	116,94	76,68	75,22	79,20
	20	200	71,70	21,00	123,15
	200	70,95	132,35	122,00	23,60

$$B = 46,49 \quad T = 55,70$$

Für $P = 100$ $B = 23,24$ $T = 27,85$.

Stellt man die Resultate zusammen, so bekommt man für das Verhalten des Stahlstabes folgende Mittelwerthe.

$$s = 149,4 \text{ mm. } 2l = 140. \quad P = 100 \text{ g.}$$

Zustand	<i>B</i>	<i>T</i>	μ
Unmagnetisch	23,23	27,84	0,279
Magnetisch	23,26	27,88	0,280

Ganz ähnliche Resultate lieferten weitere magnetisierte Stahlstäbe. Die Ablesungen auf der Scala sind auf $\pm 0,05$ Theilstriche sicher und die Aenderungen von *B* und *T* liegen unter dieser Beobachtungsgrenze. Ferner mussten die Stäbe zum Zwecke der Magnetisirung aus dem Apparate herausgenommen und dann wieder eingesetzt werden; die Stellung derselben im unmagnetischen und magnetischen Zustand ist nicht identisch. Aus diesen Veränderungen von *B* und *T* kann also kein Schluss gezogen werden, zumal bei anderen Stäben das *B* und *T* auch wieder kleiner wurde im magnetischen als im unmagnetischen Zustand; immer blieb bei guter Einstellung die Veränderung von *B* und *T* unterhalb der oben angegebenen Grenze.

Aus den Beobachtungen resultirt: „Durch die Magnetisirung von Stahlstäben erleiden deren Elasticitätsconstanten, Elasticitätsmodul, Torsionsmodul, Verhältniss der Quercontraktion zur Längendilatation, wenn überhaupt Veränderungen stattfinden, solche, die sicher unter $1/2$ Proc. liegen.“ —

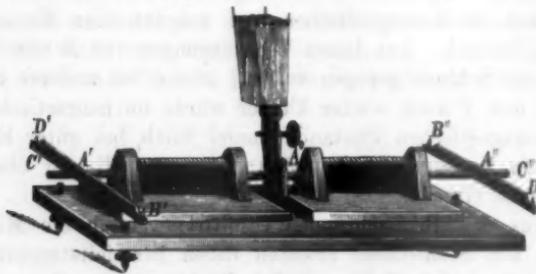
2. Magnetisiertes weiches Eisen.

4. Die Eisenstäbe, welche zur Untersuchung kamen, wurden zuvor längere Zeit hindurch öfters langsam erhitzt, stundenlang in schwacher Rothgluth erhalten und langsam wieder abgekühlt, um das Eisen möglichst weich zu machen. Dieselben besasssen die gleichen Dimensionen wie die Stahlstäbe.

Um die Stäbe zu magnetisiren, während sie sich im Apparat befinden, bediente ich mich zweier Rollen, jede mit vier Lagen von übersponnenem Kupferdraht bewickelt, je 10 cm lang, wobei auf die Länge von einem Centimeter sieben Windungen pro Lage kamen. Die Bewickelung sitzt auf einer Hohlröhre von dünner Pappe, deren Durchmesser 2 cm beträgt. Ein solch grosser Durchmesser von 2 cm musste ge-

wählt werden, weil der Stab, der für gewöhnlich die Axe des Cylinders bildet, bei der Belastung sich biegt und eine excentrische Stellung einnimmt, den Spulenwänden sich an beiden Enden nähert, wodurch Unregelmässigkeiten eintreten können. Bei der Maximalbelastung findet an den beiden Enden C' und C'' eine Senkung von 0,6 mm statt, wie mit einem Kathetometer gemessen wurde. Dieselbe ist also immerhin klein gegen den Durchmesser der Spulenhöhlung.

Schwierig war hier das Auflöthen der Hebelarme $D' H$ und $B'' D''$, weil dies geschehen musste, während der Stab in den Rollen sich befindet. Um möglichste Parallelstellung der Arme zu erzielen, wurden zwei Richtplatten horizontal gestellt



und der Stab mit den Rollen so aufgelegt, dass letztere zwischen zwei Platten zu liegen kam. Die Hebelarme mit den Stabenden lagen auf je einer Platte und wurden dann angelöhet.

Um den Stab horizontal zu richten, diente ein Kathetometer, welches in einiger Entfernung vor dem Apparate aufgestellt war, indem man den oberen und unteren Rand des Stabes anvisiren konnte. Auf dieselbe Weise wurde die Centrirung des Stabes in den Rollen in verticaler Richtung bewerkstelligt, indem das Brett, auf welchem die Rollen sich befanden, mit drei Stellschrauben sich heben und senken liess. Die horizontale seitliche Centrirung musste mit einem Maassstab vorgenommen werden.

Beobachtet man die Nullage des Stabes bei Stromlosigkeit, und dann wenn Strom fliest, so findet man eine kleine Veränderung, z. B.

<i>P</i>	<i>X'</i>	<i>Y''</i>	<i>X''</i>	<i>Y''</i>	
0	105,0	87,3	39,2	86,7	ohne Strom
0	105,1	87,2	39,1	86,7	5 Ampère

Diese Veränderung kann in der Anziehung der Spulen ihre Ursache haben.¹⁾ Jedenfalls aber ändert sich die Nulllage des Stabes durch Schliessen des Stromes so wenig, dass die resultirenden Grössen bei unmagnetischem wie magnetischem Zustande vollkommen vergleichbar bleiben, was für uns zunächst von Interesse ist.

Bei Versuchen mit weichem ausgeglühtem Eisen konnten nur Belastungen von 50 und 100 g angewendet werden, wenn anders sich nicht bleibende Deformationen einstellen sollten.

Waren die Beobachtungen bei Stromlosigkeit beendigt, so wurde der Strom geschlossen und blieb es auch während einer ganzen Beobachtungsreihe. Die Rollen erwärmten sich natürlich dadurch und um den Stab möglichst davor zu schützen wurde vermittels eines Wassergebläses Luft durch die Rollenhöhlungen geblasen, sodass der Stab, der zudem blank war, sich jedenfalls nicht viel stärker erwärmt als ein Quecksilberthermometer, das ein langes cylindrisches Gefäss besass und mitten in der Rollenhöhlung seitlich placirt war.
— Bei Anwendung grösserer Stromstärken wurden die Rollen mit Aether begossen, wodurch eine Erwärmung ganz hintangehalten wurde.

Für einen solchen Eisenstab erhielt man unter anderem bei Stromlosigkeit:

<i>t°</i>	<i>P</i>	<i>X'</i>	<i>Y'</i>	<i>X''</i>	<i>Y''</i>
20	0	104,9	87,4	38,7	86,8
	50	95,0	75,4	50,2	98,7
	0	104,9	87,3	38,7	86,8
	50	94,4	99,4	48,4	74,6
20	0	104,8	87,5	38,7	86,8
	50	95,0	75,4	50,3	98,7
	0	104,9	87,2	38,8	86,8
	50	94,4	99,3	48,5	74,6
20	0	104,9	87,3	38,8	86,8
	<i>t°</i>	<i>P</i>	<i>X'</i>	<i>Y'</i>	<i>X''</i>
	0	104,88	87,34	38,74	86,80
20	50	95,00	75,40	50,25	98,70
	50	94,40	99,35	48,45	74,60

$$B = 10,39 \quad T = 12,01$$

1) Vgl. oben genanntes Werk von G. Wiedemann.

Bei einer Belastung von 100 g ergab sich:

<i>t</i> ^o	<i>P</i>	<i>X'</i>	<i>Y'</i>	<i>X''</i>	<i>X'''</i>
20	0	104,8	87,3	38,8	86,9
	100	85,2	68,3	61,7	110,7
	0	104,9	87,3	38,8	86,9
	100	84,0	111,4	58,0	62,4
20	0	104,9	87,4	38,8	86,8
	100	85,2	68,3	61,6	110,6
	0	104,9	87,3	38,8	86,8
	100	84,0	111,4	58,0	62,4
20	0	104,9	87,4	38,8	86,8

<i>t</i> ^o	<i>P</i>	<i>X'</i>	<i>Y'</i>	<i>X''</i>	<i>X'''</i>
20	0	104,88	87,34	38,80	86,84
	100	85,20	68,30	61,65	110,65
	100	84,00	111,40	58,00	62,40

$$B = 20,65 \quad T = 24,09$$

Für *P* = 50 folgt *B* = 10,88 und *T* = 12,05.

Die Resultate zweier weiterer Beobachtungsreihen sind in der Schlusstabelle angegeben.

Um zu constatiren, welchen Einfluss eine excentrische Stellung des Stabes in den Rollen bei der Magnetisirung ausübt, wurde der Stab in eine Stellung Nr. 1 mit Hülfe des Kathetometers gebracht, dass die Stabaxe 4 mm senkrecht über der Rollenaxe sich befand, und die Beobachtungen angestellt.

Stellung Nr. 1, Stromstärke 2 Ampère.

<i>t</i> ^o	<i>P</i>	<i>X'</i>	<i>Y'</i>	<i>X''</i>	<i>Y''</i>
20	0	105,1	87,2	39,2	86,6
	50	95,4	75,1	50,6	98,5
	0	105,1	87,1	39,2	86,6
	50	94,8	99,1	48,8	74,4
21	0	105,1	87,2	39,2	86,6
	50	95,4	75,2	50,7	98,6
	0	105,1	87,1	39,2	86,6
	50	94,9	99,2	48,8	74,4
22	0	105,1	87,2	39,2	86,6

<i>t</i> ^o	<i>P</i>	<i>X'</i>	<i>Y'</i>	<i>X''</i>	<i>Y''</i>
21	0	105,10	87,16	39,20	86,60
	50	95,40	75,15	50,65	98,55
	50	94,85	99,15	48,80	74,40

$$B = 10,25 \quad T = 12,04$$

t°	P	X'	Y'	X''	Y''
23	0	105,1	87,3	39,1	86,6
	100	85,6	63,1	62,0	110,6
	0	105,1	87,2	39,1	86,7
	100	84,1	111,2	58,3	62,2
24	0	105,1	87,2	39,1	86,6
	100	85,6	63,1	62,1	110,6
	0	105,1	87,2	39,1	86,6
	100	84,1	111,2	58,4	62,1
25	0	105,1	87,2	39,2	86,6
	t°	P	X'	Y'	X''
	0	105,10	87,22	39,12	86,62
	24	100	85,80	63,10	62,05
		100	84,10	111,20	58,85
					62,15

$$B = 20,66 \quad T = 24,14$$

Für $P = 50$ wird $B = 10,33$ und $T = 12,07$.

Weitere zwei Mittel aus zwei Beobachtungsreihen in Stellung Nr. 1 sind in folgender Tabelle angegeben; die ausführliche Angabe der Beobachtungsreihen in Stellung Nr. 2 des Stabes, wo derselbe mit Hülfe des Kathetometers 4 mm vertical unter der Rollenaxe eingestellt wurde, glaube ich in Rücksicht auf Raumersparniss unterlassen zu dürfen. Die einzelnen Beobachtungen weisen keine grösseren Differenzen unter sich auf, wie die vorhergehenden Reihen, und die Mittelwerthe von der Biegung B und der Torsion T sollen in der folgenden Tabelle zusammengestellt werden und zwar der Uebersichtlichkeit wegen für eine Belastung von 50 g. Die Zahlen unter der Rubrik P sagen nur aus, bei welcher Belastung das B und T gewonnen wurde, t ist die Temperatur.

$$s = 149,2 \text{ mm} \quad 2l = 140 \text{ mm} \quad P = 50 \text{ g}$$

P	B	T	t	Strom	Mittelwerth
50	10,36	12,01	20	0	$B = 10,36$ $T = 12,03$ $\mu = 0,238$ $t = 20^{\circ}$
100	10,33	12,04	20	0	
50	10,40	12,02	20	0	
100	10,34	12,05	21	0	
50	10,25	12,04	21	2 Amp.	$B = 10,29$ $T = 12,03$ $\mu = 0,246$ $t = 23^{\circ}$
100	10,33	12,07	24	2	
50	10,30	12,02	24	2	
100	10,29	12,05	23	2	
50	10,27	12,06	24	2	$B = 10,29$ $T = 12,05$ $\mu = 0,248$ $t = 23,5^{\circ}$
100	10,29	12,06	23	2	
50	10,29	12,05	24	2	
100	10,32	12,04	23	2	

In meiner früheren Arbeit war, wie schon bemerkt, die Grenze der Genauigkeit angegeben zu $\pm 0,05$ Scalenteilen bei der Biegung und Torsion. Die Aenderungen der Grössen B und T liegen hier gerade an der Grenze und sind nicht grösser als $1/8$ Proc. Da hier indess keine Wärmewirkungen eintreten und die Elasticität des Materials nicht gestört wird, so zeigen die einzelnen Beobachtungen solch gute Uebereinstimmung, dass man mit vollkommener Sicherheit auf den Sinn der Aenderung schliessen darf.

Die Beobachtungen im magnetischen Zustand finden alle bei etwas höherer Temperatur statt und aus meiner früheren Arbeit lässt sich ungefähr entnehmen, dass zwischen 20° und 40° B um $+0,005$, T um $+0,008$ zunehmen wird pro 1° Temperatursteigerung. Hier findet gerade das Gegentheil statt. Man muss also schliessen, dass B , die Biegung, bei der Magnetisirung sicher abnimmt; T bleibt fast unverändert, aber da es infolge der Temperaturzunahme wachsen sollte, so muss man annehmen, dass dasselbe infolge der Magnetisirung die allerdings sehr geringe Tendenz hat, ebenfalls abzunehmen, alles natürlich unter Annahme einer Art von Superpositionsprincip. Da nun B gegen T stark abnimmt, so wird

$$\mu = \frac{T}{B} \cdot \frac{s}{2l} - 1$$

im magnetischen Felde zunehmen. Ferner geht aus den Zahlen hervor, dass eine asymmetrische Lage des Stabes keine Aenderung in den Werthen von B und T hervorbringt.

<i>P</i>	<i>B</i>	<i>T</i>	t°	Strom	Mittelwerthe
50	10,33	12,01	20	0	$B = 10,30$
100	10,28	12,04	20	0	$T = 12,08$
50	10,24	12,06	23	2 Amp.	$B = 10,23$
100	10,21	12,05	25	2	$T = 12,06$
50	10,29	12,08	24	5	$B = 10,27$
100	10,25	12,05	25	5	$T = 12,04$
50	10,31	12,06	22	0	$B = 10,31$
100	10,32	12,06	22	0	$T = 12,06$

Vorstehende Tabelle gibt noch Anhaltspunkte dafür, was geschieht, wenn der Strom in den Rollen modifizirt wird. Der

untersuchte Stab war von denselben Dimensionen und von sehr weichem Eisen, welches vor der Untersuchung, wie oben beschrieben, behandelt wurde; was von der vorhergehenden Tabelle gesagt wurde, gilt auch von dieser.

Hieraus geht im wesentlichen dasselbe hervor, wie aus den früheren Zahlen. Durch Verstärkung des Magnetfeldes wurde kein stärkerer Effect erzielt, derselbe ist bei 2 Amp. schon vollkommen erreicht.

Im Laufe der Untersuchung wurde ferner bemerkt, dass, wenn bei ein und demselben Stabe die Operation des Magnetisirens und Beanspruchens auf Elasticität öfters wiederholt wurde, die Veränderung der elastischen Grössen immer kleiner wurde und schliesslich kein Unterschied mehr constatirt werden konnte. In wie weit mechanische Erschütterungen, z. B. das Tönenlassen des Stabes bei der Magnetisirung etc. einen Einfluss haben, konnte natürlich nicht festgestellt werden. Jedenfalls gehören derartige Untersuchungen zu den subtilsten und der Kirchhoff'sche Apparat in dieser Anordnung reicht nicht aus.

Als Resultat der Arbeit lässt sich also feststellen: „Durch Magnetisiren werden die Elasticitätsconstanten von weichem Eisen, Torsions- und Elasticitätsmodul sicher nicht über $\frac{1}{2}$ Proc. geändert. Die Beobachtungsreihen weisen darauf hin, dass die Biegung abnimmt, desgleichen scheint auch die Torsion etwas abzunehmen und das Verhältniss der Quer-contraction zur Längendilatation nimmt zu.“ Eisen wird also im magnetischen Felde incompressibler. Von magnetisierten Stahlstäben kann nichts Sichereres ausgesagt werden. Diese Resultate stehen in vollständiger Uebereinstimmung mit den bekannten Untersuchungen von G. Wiedemann und man kann dieselben nach der von genanntem Autor gegebenen Theorie¹⁾ und Anschauungsweise a priori mit Zugrundelegung der Annahme drehbarer Molecularmagneten ableiten.

München, Physik. Inst. d. techn. Hochschule 1894.

1) G. Wiedemann, Die Lehre v. d. Electricität 3. p. 690. 1883.

5. Zur Magnetisirung von eisernen Cylindern. Zweite Mittheilung; von O. Grotrian.

Im Folgenden soll eine Anzahl von Versuchen beschrieben werden, die als Ergänzung zu den Ergebnissen zweier kürzlich von mir publicirter Arbeiten¹⁾ zu betrachten sind. Letztere betreffen die Gleichheit der magnetischen Momente von aussen gleich dimensionirten eisernen Hohl- und Vollcylindern und enthalten Versuche, die geeignet erscheinen dürften, für jene Gleichheit eine Erklärung zu finden. Das wesentliche Resultat der beiden Arbeiten ist von mir am Schlusse der zuletzt erschienenen²⁾ in folgende Worte zusammengefasst: „Die Theile eines gegen den Durchmesser nicht zu kurzen Eisencylinders, der durch ein homogenes Feld in der Richtung der Axe magnetisch erregt wird, sind bei geringem Sättigungsgrade sehr verschieden stark magnetisirt, derart, dass die Magnetisirung der peripherischen Partien erheblich grösser ist als diejenige der axialen Theile.“

Wenn die in meiner zweiten Arbeit beschriebenen Versuche über magnetische Schirmwirkung zufolge einer Mittheilung des Hrn. Kalischer³⁾ zum Theil bereits von Faraday angestellt worden sind, so wird dadurch meinen Versuchen von competentester Seite her eine willkommene Stütze für ihre Richtigkeit verliehen.

Bei den neuerdings angestellten Versuchen habe ich unter specieller Bezugnahme auf die sich an meine bisherigen Versuche knüpfenden Fragen namentlich das Verhalten magnetischer Kreise verfolgt. Zugleich ist bei dieser Gelegenheit das von mir früher gefundene Resultat, dem zufolge schwach magnetisirte aussen gleich grosse Hohl- und Vollcylinder merklich gleich stark magnetisirt sind, einer nochmaligen experimentellen Prüfung unterzogen.

1) Wied. Ann. 50. p. 705. 1893; Wied. Ann. 52. p. 735. 1894.

2) L. e. p. 748.

3) Kalischer, Electrotech. Ztschr. 15. p. 548. 1894.

Magnetische Kreise. Magnetische Kreise können namentlich auf zwei Arten erhalten werden, deren Prinzip am einfachsten durch die magnetische Anordnung des Manteltransformators und Kerntransformators dargestellt wird. Im ersten Falle hat man einen hohlen Eisenring, durch dessen innere Höhlung stromleitende Drähte geführt sind, sodass deren Windungsebenen senkrecht zur Ringaxe stehen, im zweiten Falle ist ein Eisenring an seiner Aussenfläche derart mit Draht bewickelt, dass die Ringaxe in den erweitert gedachten Windungsebenen liegt.

Etwas allgemeinere Anordnungen entstehen, wenn im ersten Falle der hohle Eisenring nicht vollständig in sich geschlossen ist, dagegen im zweiten Falle die Windungen der Magnetisirungsspule nicht über den ganzen Umfang des Eisenkerne fortgeführt sind, sondern als Localspule nur einen kleinen Theil der Ringoberfläche bedecken. Es braucht ausserdem in beiden Fällen der Eisenkern nicht die Gestalt eines Kreisringes oder des Theiles eines solchen zu haben; auch können die Querschnitte an den einzelnen Ringstellen von verschiedener Grösse sein.

Circularmagnetisirung von eisernen Hohlcylindern. Kürzlich ist von Hrn. Föppl auf Grund einer eigenartigen Auffassung des Magnetisirungsvorganges unter besonderer Berücksichtigung der magnetischen Remanenz darauf hingewiesen, dass vermutlich bei einem Manteltransformator von bestimmter Weite der inneren Höhlung „die Selbstinductionscoefficienten und der gegenseitige Inductioncoefficients der beiden Spulen nicht in demselben Maasse abnehmen, wie es nach der Verminderung des dem Kraftflusse zu Gebote stehenden Eisenquerschnittes auf Grund der dem Ohm'schen Gesetz nachgebildeten Formel für den Kraftfluss zu erwarten wäre.“¹⁾ Hr. Föppl denkt sich bei bestimmter Weite der inneren Höhlung die Wanddicke des Hohrringes veränderlich und vermutet, dass zunächst vorwiegend die Eisentheile circular magnetisiert werden, welche der den inneren Hohlraum umgrenzenden Eisenfläche nahe liegen, während die entfernteren eine Magnetisirung in

1) Föppl, Electrotech. Ztschr. 15. p. 210. 1894; vgl. Wied. Ann. 48. p. 252. 1893.

untergeordnetem Maasse erfahren. Wenn dem so ist, dann würde die Circularmagnetisirung von der Wandstärke wenig oder gar nicht abhängig sein.

Die Untersuchung dieses Falles steht offenbar in engem Zusammenhange mit den Fragen, die sich an meine bisherigen Versuche knüpfen. Da bei einer derartigen Circularmagnetisirung eines Ringes nach meiner Auffassung des Vorganges die Schirmwirkung oder selbstentmagnetisirende Wirkung fehlt, so habe ich es von vorn herein nicht gerade für wahrscheinlich gehalten, dass der Magnetismus hier von der Wanddicke unabhängig sei. Wäre dagegen andererseits tatsächlich das Gegenteil der Fall, so würden sich daraus weitere wichtige Schlussfolgerungen für die theoretische Behandlung des Magnetisirungsvorganges ergeben. Unter diesen Umständen erschien es mir von Wichtigkeit, die Schlussfolgerung des Hrn. Föppl experimentell zu prüfen.

Die Versuchsanordnung für vollständige Ringe herzurichten dürfte, wenn man einigermaßen einwandfreie Resultate erhalten will, äusserst schwierig sein. Denn es handelt sich dabei um die Herstellung mehrerer Hohrringe von gleicher Weite der inneren Höhlung und namentlich *gleicher Structur*. Der nahe liegende Gedanke, den Ring aus zusammengewickelten Eisendrähten herzustellen, ist verhältnissmässig leicht zu realisiren. Aber die so erhaltenen Versuchsergebnisse würden zunächst nur für einen aus Drähten aufgebauten Eisenkörper gelten, nicht für einen Hohrring, der in der Wand durch und durch aus Eisen besteht. Ob aber letzterer in Bezug auf sein magnetisches Verhalten durch ein Drahtconglomerat ersetzt werden kann, ist sehr fraglich.

Aus diesen Gründen habe ich eine andere bekannte Anordnung benutzt, die sich leichter herstellen lässt.¹⁾ Dieselbe gestattet, den Circularmagnetismus zweier eiserner Hohlcylinder von gleicher Länge, gleicher Weite der Höhlung dagegen verschiedener äusseren Durchmesser zu untersuchen. Das Wesentliche der Anordnung ist aus Fig. 1 zu ersehen.

Auf einem Holzbrett *BB* ruht fest der im Längsschnitt gezeichnete eiserne Hohlcylinder *HH*. Durch die Höhlung

¹⁾ Hr. Föppl hat auch auf diese Anordnung bereits Wied. Ann. 48, p. 256. 1893 hingewiesen.

führen die Drähte für den inducirenden und inducirten Strom. Ersterer wird durch die Klemmschrauben *I* und *IV* zugeführt, während die Leitung des secundären Stromes in die Klemmschrauben *II* und *III* ausläuft. In der Figur ist jede Drahtleitung als nur einmal durch den Hohlcylinder führend gezeichnet. Thatsächlich ist aber, um genügend starke Inductionsirkungen zu erhalten, jede Drahtleitung viermal durch das Rohr gezogen, sodass acht Drahtzüge nebeneinander liegen, Dieselben sind symmetrisch um die Cylinderaxe gruppiert. Zu dem Zweck ist in die Höhlung des Eisenkörpers ein dieselbe ausfüllender Holzcylinder eingeschoben, in dessen Aussenfläche acht Längsnuten zur Aufnahme der Drähte eingeschnitten sind. Der Holzcylinder ist im Querschnitt bei *a* gegen die Hauptfigur vergrössert dargestellt. Um die Drähte in ihrer gegenseitigen Lage festzuhalten, sind dieselben an den Ecken des Brettes durch aufgeleimte Holzklotze $e_1 e_2 e_3 e_4$ gezogen. Letztere enthalten acht Löcher für die Durchführung der Drähte, die in ihrer Lage den Nuten von *a* entsprechen.

Unterhalb des Brettes *BB* ist ein zweites $B_0 B_0$ mit gleicher Anordnung gezeichnet. Sämmtliche Maasse sind mit thunlichster Sorgfalt denen auf *BB* gleich hergestellt. Die Anordnung auf $B_0 B_0$ unterscheidet sich von derjenigen auf *BB* nur dadurch, dass hier der Hohlcylinder $H_0 H_0$ aus Holz hergestellt ist. Letztere Vorrichtung bezweckt, den Einfluss der reinen Voltainduction eliminiren zu können.

Für die Beobachtungen war folgende Disposition getroffen. Der von Accumulatoren gelieferte magnetisirende Strom durchfliesst, da die Klemmen *I* und I_0 verbunden zu denken sind, die beiden Primärleitungen auf dem Wege *IV*, *I*, I_0 IV_0 . In die Zuleitung sind Regulirwiderstände, ein Commutator sowie eine Vorrichtung zur Strommesung eingeschaltet. Dieselbe besteht wie bei meinen früheren Versuchen aus einem Präcisionswiderstände aus Manganin, von dem ein graduirtes und geaichtetes Torsiongalvanometer abgezweigt ist.

Die secundären Drähte sind infolge der Verbindung der Klemmen *II* und III_0 (vgl. Fig. 1) so geschaltet, dass die inducirten electromotorischen Kräfte einander entgegenwirken. Dadurch fällt die Wirkung der Voltainduction heraus. Die

Enden III und II_0 sind mit einem entfernten Thomson'schen astastischen Spiegelgalvanometer verbunden. Die beim Schliessen und Oeffnen des primären Stromes erhaltenen Sc-

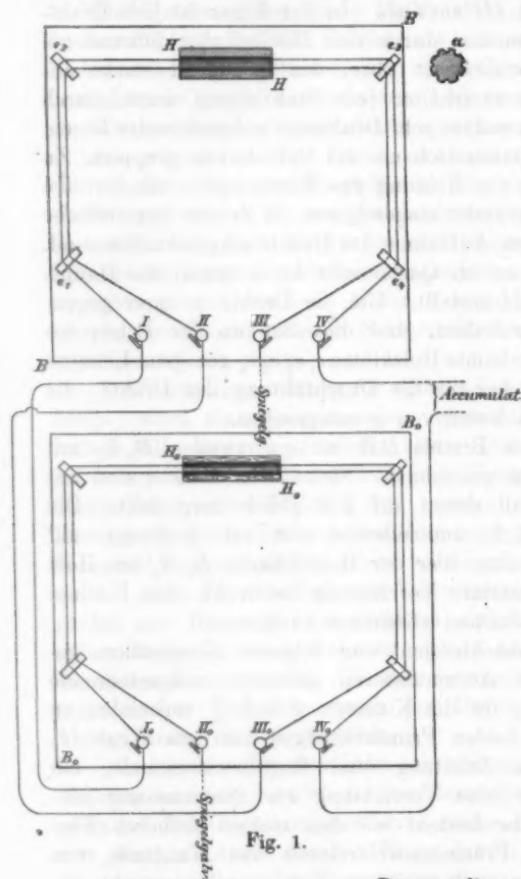


Fig. 1.

	Dünnewandiger Hohleyylinder	Dickwandiger Hohleyylinder
Länge	10,98 cm	10,96 cm
Innerer Durchmesser	1,47	1,48
Ausserer Durchmesser	2,08	3,31
Wanddicke	0,80	0,91

Beide Hohlcylinder sind aus der nämlichen Stange Schweiß-

eisen herausgeschnitten. Das Material ist dasselbe, wie dasjenige der bereits untersuchten Cylinder¹⁾.

Frühere Versuche, so namentlich die von Herwig²⁾, haben ergeben, dass bei einer Circularmagnetisirung der remanente Magnetismus in erheblichem Maasse auftritt, wie das ja auch auf Grund der Fundamentalannahmen über die Wechselwirkung magnetischer Moleküle erwartet werden darf. Die Inductionsstrommengen bei wiederholter Schliessung und Oeffnung des primären Stromes in demselben Sinne erweisen sich als wesentlich gleich. Wird dagegen nach einer Oeffnung eine Schliessung in einem Sinne vorgenommen, welcher demjenigen vor der Oeffnung entgegengesetzt ist, so wird ein erheblich stärkerer Integralstrom beobachtet, wie das bereits von Herwig l. c. gefunden wurde.

Eine Reihe von Vorversuchen zeigte, dass die magnetische Nachwirkung (Hysteresis) in manchen, wenn auch nicht in allen Fällen, die Reihe der Zahlen für die Strohmenge, entsprechend einem bestimmten primären Strom, zu einer ziemlich unregelmässigen machen kann. Es erschien daher wünschenswerth, die Beobachtungen unter möglichst gleichen Vorbedingungen der magnetischen Nachwirkung anzustellen. Aus diesem Grunde wurde vor jeder Versuchsreihe im primären Kreise ein Strom von 3,6—3,7 Amp. fünf bis sechsmal commutirt.

Im Folgenden ist eine Beobachtungsreihe, erhalten an dem dickwandigen Rohr bei 1,130 Amp., mitgetheilt. Die Zahlen bezeichnen die am Spiegelgalvanometer beobachteten Scalenausschläge. Die beiden Stellungen der Commutatoren für den primären und secundären Strom sind mit 1 und 2 bezeichnet.

Abgesehen von der Zahl 18,5 für den ersten Schliessungsstrom sind die Zahlen für die Schliessungsströme (2. und 4. Verticalreihe) einander gleich bis auf Grössen, die sich durch Beobachtungsfehler bez. nebensächliche Umstände erklären. Dasselbe gilt für die Oeffnungsströme (3. und 5. Verticalreihe). Als Gesamtmittel erhält man 36,9 für die Schliessungs-

1) Wied. Ann. 50. p. 705. 1893.

2) Herwig, Pogg. Ann. 156. p. 480. 1875.

ströme, 16,8 für die Ströme beim Oeffnen. Die erste Zahl 18,5 ist bei Bildung des Mittels nicht mit benutzt. Ihre Abweichung von den Zahlen der 2. und 4. Verticalreihe erklärt sich dadurch, dass vor Beobachtung des Spiegelgalvanometers der primäre Strom bei der Commutatorstellung 1 geschlossen gewesen war, also *derselben*, mit welcher die Beobachtungsreihe beginnt. Beim Wechsel der Stellungen 1 und 2 in der primären Leitung werden dagegen die grösseren Werthe der Schliessungsströme erhalten.

Stellung des Commutators für den secundären Strom	Stellung des Commutators für den primären Strom			
	1.		2.	
1.	Schliessen	Oeffnen	Schliessen	Oeffnen
	18,5	16,8	38,9	16,7
2.	39,0	16,7	36,3	16,7
	36,9	17,0	35,8	16,9
2.	36,3	16,6	35,3	16,7

Die so berechneten Mittelwerthe der Scalenausschläge sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt. Eine Correction der Scalenausschläge, durch welche diese dem Sinus des halben Ausschlagswinkel proportional werden, hat nicht stattgefunden. Denn die Correction ist bei kleinen Ausschlägen sehr gering, die grösseren Mittelwerthe für die Ausschläge sind dagegen, wie aus den Abweichungen der Einzelwerthe hervorgeht, nicht so sicher, dass es der Mühe werth wäre, dieselben zu corrigen. Die erste Columnne der Tabelle I enthält die Stromstärke *J* in Ampère, die zweite die Scalenausschläge für die Schliessung, die dritte diejenigen für die Oeffnung. Während

die drei ersten Columnen das Material der directen Beobachtung enthalten, sind in der 4. und 5. Verticalreihe Werthe der Ausschläge mitgetheilt, die für das dünnwandige Rohr gelten. Sie sind aus den direct beobachteten Werthen durch ein geeignetes Interpolationsverfahren abgeleitet und entsprechen den Stromstärken, die beim dickwandigen Rohr in Anwendung gekommen sind.

Tabelle I.

J (Amp.)	Dickwandiges Rohr		Dünnwandiges Rohr		Verhältniss d. Scalen-ausschläge beim	
	Scalenausschläge beim		Interpol. Scalenausschläge beim		Schliessen Oeffnen	
	Schliessen	Oeffnen	Schliessen	Oeffnen	Schliessen	Oeffnen
0,567	9,2	6,1	2,4	1,7	3,76	3,59
1,131	36,9	16,8	10,6	4,7	3,48	3,57
1,662	99,0	32,9	29,8	9,6	3,35	3,44
2,135	222,1	51,3	69,2	14,8	3,21	3,46

J (Amp.)	Dünnwandiges Rohr	
	Scalenausschläge beim	
	Schliessen	Oeffnen
0,566	2,4	1,7
1,135	10,7	4,7
1,668	30,1	9,6
2,126	68,3	14,8

Wie man aus den Columnen 2, 3, 4 und 5 ersieht, sind bei derselben Stromstärke sowohl beim Schliessen wie beim Oeffnen die Scalenausschläge für das dickwandige Rohr erheblich grösser als für das dünnwandige. Es beweist offenbar dieser Umstand, dass unter den vorliegenden Verhältnissen die Wandstärke der Röhre von bedeutendem Einfluss auf den Circularmagnetismus ist.

In den beiden letzten Columnen sind die Verhältnisse der einer bestimmten Stromstärke entsprechenden Scalenausschläge für beide Röhre mitgetheilt sowohl für Schliessen wie für Oeffnen. Die erste Zahl 3,76 der vorletzten Column ist aus Scalenausschlägen abgeleitet, die zum Theil sehr klein sind. Hier können daher Beobachtungsfehler von bedeutendem Einfluss auf die Verhältnisszahl sein. Die letzte Zahl 3,21 der gleichen

Verticalreihe ist ebenfalls nicht sehr sicher, weil die Reihe der grossen Scalenausschläge, aus denen der Mittelwerth 222,1 (vgl. 2. Columnne) abgeleitet ist, ausnahmsweise grosse Abweichungen zeigt. Da die übrigen Verhältnisszahlen nicht erheblich differiren, so scheint es, dass für die Versuchsbedingungen das Verhältniss der Schliessungsströme für beide Rohre gleich demjenigen der Oeffnungsströme ist und dass beide von der Stromstärke unabhängig sind. Als Gesamtmittel aus den acht Verhältnisszahlen ergiebt sich der Werth 3,48.

Aus den Dimensionen der Rohre (vgl. p. 456) berechnet sich das Verhältniss der Wanddicken zu 2,99, dasjenige der Eisenquerschnitte dagegen zu 4,04. *Das Verhältniss der Inductionsströme liegt demnach zwischen dem der Wanddicken und demjenigen der Querschnitte.*

In Fig. 2 ist die Abhängigkeit der beiden Inductionsströme von der Stärke des primären Stromes graphisch dargestellt. Die Curven weichen in ihrem anfänglichen Verlaufe wenig von einer geraden Linie ab, sind aber bei stärkerem Strome convex gegen die Abscissenaxe gekrümmmt, die Schliessungscurven in erheblicherem Masse, als die Curven für die Oeffnung.

Aus den im Vorstehenden mitgetheilten Versuchsergebnissen, namentlich der genäherten Proportionalität zwischen Scalenausschlag und Wandstärke, bez. Querschnitt, folgt, dass für die Verhältnisse, unter denen die Versuche angestellt sind, eine besonders vorwiegende Circularmagnetisirung der Eisenteile nächst der cylindrischen Innenfläche nicht anzunehmen ist.

Verhalten von längsmagnetisierten Hohl- und Vollcylin dern im magnetischen Kreise. Aus der bei geringer Sättigung sehr nahezu vorhandenen Gleichheit der magnetischen Momente von Hohl- und Vollcylin dern mit gleichen Aussendimensionen habe ich gewisse Schlüsse auf deren Verhalten im magnetischen Kreise gezogen. In etwas kürzerer als der früher von mir gebrauchten Ausdrucksweise¹⁾ laufen dieselben darauf hinaus, dass in einem magnetischen Kreise bei niedrigem Werthe der magnetomotorischen Kraft der Inductionsfluss ungeändert bleibt, wenn ein cylindrischer Theil des Kreises, der sich in der

1) Grotian, Wied. Ann. 50. p. 737—738. 1893.

Magnetisirungsspule befindet, durch einen Hohlcylinder von gleichen Aussendimensionen ersetzt wird.

Ob diese Schlussfolgerung richtig ist, kann nur durch den Versuch entschieden werden. Die zum Studium der betreffenden Frage angestellten Versuche sind in der Weise durchgeführt, dass die früher (l. c.) auf ihr magnetisches Moment untersuchten Hohl- und Vollcylinder bei möglichst innigem

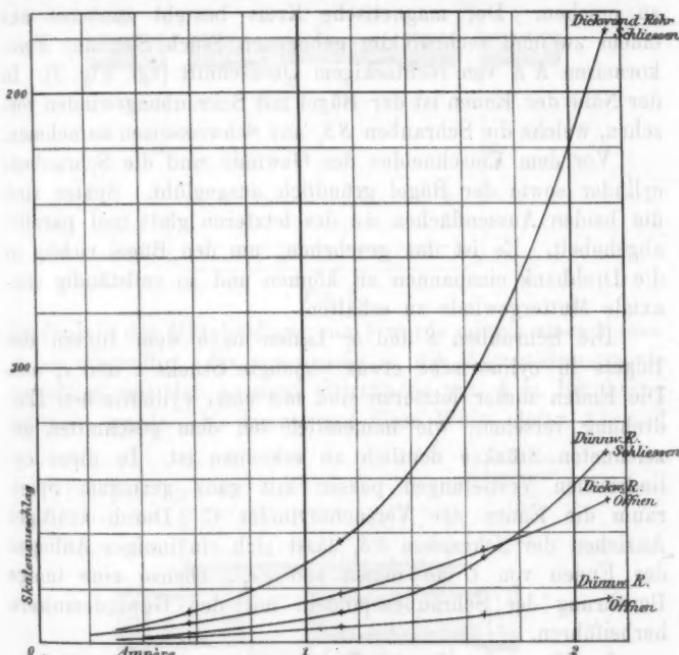


Fig. 2.

Anliegen ihrer Stirnflächen in einen Kreis aus Eisen eingeschaltet wurden. Wenn auch ein entscheidendes Resultat nicht erhalten worden ist, so scheint es mir doch nicht überflüssig zu sein, die Ergebnisse mitzutheilen, da dieselben mindestens auf die Anstellung weiterer Versuche hinweisen.

Die Versuchscylinder waren von einer Magnetisirungsspule und ausserdem einer dieselben eng umschliessenden Inductionsspule umgeben. Die beim Oeffnen und Schliessen des

magnetisirenden Stromes beobachteten inducirten Strommengen liefern ein Maass für den Inductionsfluss.

Derartige Schlussjochapparate sind mehrfach construirt. Eine Zusammenstellung derselben befindet sich in den Werken von Ewing¹⁾ und H. du Bois.²⁾

Die von mir benutzte, speciell den bereits vorhandenen Cylindern angepasste Versuchsanordnung ist aus Fig. 3 und 4 zu ersehen. Der magnetische Kreis besteht zunächst aus einem zweimal rechtwinklig gebogenen Stück Siegener Feinkorneisen *KK* von rechteckigem Querschnitt (vgl. Fig. 3). In der Nähe der Enden ist der Bügel mit Schraubengewinden versehen, welche die Schrauben *SS₁* aus Schweißeisen aufnehmen.

Vor dem Einschneiden der Gewinde sind die Schrauben-cylinder sowie der Bügel gründlich ausgeglüht. Später sind die beiden Aussenflächen *aa* des letzteren glatt und parallel abgehobelt. Es ist das geschehen, um den Bügel richtig in die Drehbank einspannen zu können und so vollständig con-axiale Muttergewinde zu erhalten.

Die Schrauben *S* und *S₁* laufen nach dem Innern des Bügels in cylindrische etwas verjüngte Stücke *c* und *c₁* aus. Die Enden dieser letzteren sind mit einer cylindrischen Ein-drehung versehen, wie namentlich bei dem geschnitten gezeichneten Stück *c* deutlich zu erkennen ist. In diese cylindrischen Vertiefungen passen mit ganz geringem Spielraum die Enden der Versuchscylinder *C*. Durch kräftiges Anziehen der Schrauben *SS₁* lässt sich ein inniges Anliegen der Enden von *C* an denen von *cc₁*, ebenso eine innige Berührung der Schraubenspindeln mit den Gewindemuttern herbeiführen.

In Fig. 4 ist die in Fig. 3 nicht gezeichnete Spulen-anordnung mit Eisenkern dargestellt. Wie man sieht, ist über den Versuchscylinder *C* die Secundärspule *F* geschoben. Dieselbe enthält vier Windungen und ist auf einen 1 mm dicken Messingrahmen gewickelt. Die Flanschen des Spulenrahmes sind durch Schrauben an zwei durchbohrten Holz-

1) J. A. Ewing, Magnetische Induction in Eisen und verwandten Metallen. Deutsch von Holborn u. Lindek. Vgl. §§. 58—60. p. 68 u. f.

2) H. du Bois, Magnetische Kreise, deren Theorie und Anwendung. Vgl. §§ 218—219. p. 355 u. f.

cylindern $h h$ befestigt, von denen derjenige auf der rechten Seite im Schnitt gezeichnet ist. Die Holzylinder passen mit ganz geringem Spielraum in die cylindrische Höhlung der Magnetisirungsspule $D D$. Letztere ist die bei meinen früheren Versuchen benutzte Spule von 500 Windungen. Das Vor-

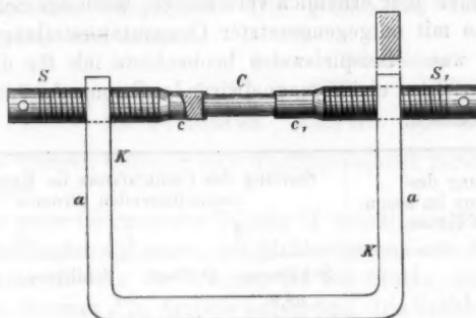


Fig. 3.

handensein der Mittelstellung von F wurde mittels eines Maassstabes controllirt, der von aussen in die Magnetisirungsspule eingeführt mit der äusseren Stirnfläche von h in Berührung gebracht wurde. Es konnte auf diese Weise deren Abstand

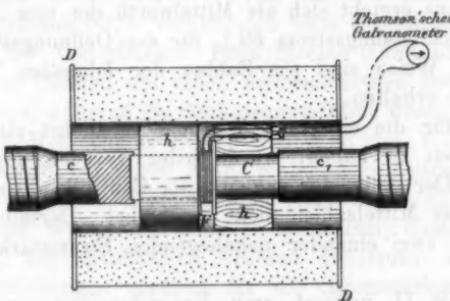


Fig. 4.

von der äusseren Flanschenebene der Magnetisirungsspule gemessen werden. Die Enden der Inductionsspule stehen mit dem entfernten Thomson'schen Spiegelgalvanometer in Verbindung.

Der Kreis, in welchem die Magnetisirungsspule liegt, enthält wie oben (vgl. p. 455) Widerstände für die Strom-

regulirung, einen Präcisionswiderstand mit abgezweigtem Torsionsgalvanometer für die Strommessung und einen Commutator. Auch in den secundären Kreis ist wie früher ein solcher eingeschaltet.

Die Oeffnungs- und Schliessungsströme sind bekanntermaassen auch hier erheblich verschieden, wenn der Schliessung eine solche mit entgegengesetzter Commutatorstellung vorausgegangen war. Beispielsweise beobachtete ich für den Vollcylinder Nr. 3 bei einem magnetisirenden Strome $J=0,309$ Amp. folgende Zahlen.

Stellung des Commutators im secundären Kreise	Stellung des Commutators im Kreise des magnetisirenden Stromes			
	1.		2.	
1.	Schliessen 68,9	Oeffnen 42,6	Schliessen 69,7	Oeffnen 41,9
2.	68,9	42,4	69,0	42,0

Hieraus ergibt sich als Mittelwerth der vier Ausschläge für den Schliessungsstrom 69,1, für den Oeffnungsstrom 42,1. In dieser Weise sind die Zahlen der folgenden Tabelle II (vgl. w. u.) erhalten.

Um für die einzelnen Versuche möglichst gleiche Voraussetzungen zu haben, wurde jeder Versuch doppelt ausgeführt. Der erste, der zugleich als Controle diente, ist bei Bildung der Mittelzahlen nicht verwertet. Derselbe Cylinder wurde bei zwei einander naheliegenden Stromstärken untersucht.

Tabelle II umfasst zwei Versuchsreihen, eine A mit Strömen von etwa 0,31 und 0,58 Amp. und eine zweite B mit schwächeren Strömen von etwa 0,081 und 0,065 Amp. Die Scalenausschläge unter B sind mit denen unter A nicht vergleichbar, da das Spiegelgalvanometer bei beiden Versuchsreihen auf verschiedene Empfindlichkeit gestellt war.

Die untersuchten Voll- und Hohlzylinder Nr. 3, 2 und 1

sind dieselben, die ich bereits bei meiner früheren Arbeit¹⁾ benutzt habe. Zu den genannten habe ich noch zwei Hohlcylinder Nr. 5 und 17 von gleichen Aussendimensionen wie die übrigen hinzugenommen. Letztere sind aus derselben Stange Schweißeisen wie Nr. 3, 2 und 1 geschnitten und vor den Versuchen ausgeglüht. Die gemessenen Längen und Durchmesser sind folgende.

		Durchmesser	
	Länge	aussen	innen
Hohlcyl Nr. 17	10,98 cm	3,313 cm	0,79 cm
Nr. 5	10,98 cm	3,309 cm	2,32 cm

Für die übrigen Cylinder sind die Dimensionen bereits früher²⁾ mitgetheilt.

Die erste Column der Tabelle II enthält die Bezeichnung des betreffenden Cylinders, bei Hohlcylindern mit Angabe der Wanddicke D . In der zweiten ist die Stärke des magnetisirenden Stromes J in Ampère angegeben. Die Scalenausschläge für den Schliessungs- und Oeffnungsstrom sind in den Columnen 3 und 4 zusammengestellt.

Aus der Tabelle ist folgendes zu ersehen.

Bei stärkerem Strom (A) verhalten sich der Vollcylinder Nr. 3 und das Rohr Nr. 17 angenähert gleich. Letzteres liefert sogar etwas höhere Werthe für den Inductionsfluss. Der Hohlcylinder Nr. 5 verhält sich beim Strome 0,908 ebenfalls wie der Vollcylinder. Beim Strome 0,586 bleibt Nr. 5 nur für das Oeffnen um einen nennenswerthen Betrag hinter Nr. 3 zurück, während die Schliessungsströme wesentlich gleich sind. Der Hohlcylinder Nr. 2 von 2,88 mm Wandcylinder bleibt deutlich bei 0,309 Amp. hinter dem anderen zurück. Ein Versuch mit Nr. 2 bei ca. 0,58 Amp. ergab Einzelwerthe, die in einer Weise von einander abweichen, dass von einer Anführung der Mittelzahlen Abstand genommen ist. Aehnliche Abweichungen ergaben für die Stromstärken unter A Versuche mit dem sehr dünnwandigen Cylinder Nr. 1 von nur 0,80 mm Wanddicke. Auch hier lassen sich mit einiger Sicherheit keine Mittelwerthe bilden, weshalb die Mittheilung der betreffenden Zahlen unterblieben ist.

1) Gr., Wied. Ann. 50. p. 705. 1893.

2) l. e. p. 726.

Tabelle II.

		J (Amp.)	Scalenausschlag beim	
			Schliessen	Oeffnen
A	Volleylinder Nr. 3	0,586 0,309	162,3 69,1	89,3 42,1
	Hohleylinder Nr. 17 <i>D = 12,61 mm</i>	0,585 0,309	171,6 74,5	90,6 44,2
	Hohleylinder Nr. 5 <i>D = 4,93 mm</i>	0,586 0,308	160,2 71,2	80,0 41,5
	Hohleylinder Nr. 2 <i>D = 2,87 mm</i>	— 0,309	— 56,0	— 32,9
	Versuche mit schwächeren Strömen.			
	Volleylinder Nr. 3	0,0809 0,0648	40,1 29,7	28,1 22,7
	Hohleylinder Nr. 5 <i>D = 4,93 mm</i>	0,0809 0,0648	39,8 29,8	30,4 23,6
	Hohleylinder Nr. 2 <i>D = 2,87 mm</i>	0,0850 0,0648	34,6 22,7	22,1 15,4
	Hohleylinder Nr. 1 <i>D = 0,80 mm</i>	— 0,0648	— 16,6	— 9,4

Die Versuchsergebnisse unter B ergeben Gleichheit für das Rohr Nr. 5 und den Vollcylinger. Wie unter A bleibt Nr. 2 entsprechend der Reihenfolge der Wandstärken hinter Nr. 5 zurück. In noch stärkerem Maasse gilt das für das sehr dünnwandige Rohr Nr. 1, für welches aus gleichen Gründen wie oben die Mittelwerthe für den Strom von ca. 0,08 Amp. nicht angeführt sind. Das Rohr Nr. 17 ist für die Ströme unter B nicht nochmals untersucht, da das Verhalten desselben durch die Reihe A genügend festgestellt erscheint.

Eine Interpolation auf die Zahlen, welche den mittleren Stromstärken 0,4 und 0,07 Amp. entsprechen, ergiebt auf Grund der Tabellen II die in der folgenden Tabelle III zusammengestellten Werthe, in der wie oben die Cylinder nach der Reihenfolge der Wandstärken geordnet sind.

Aus den in den Tabellen II und III enthaltenen Zahlen geht hervor, dass bis zu etwa 0,4 Amp. aufwärts das beobachtete Verhalten der Hohleylinder Nr. 17 und 5 gegenüber dem Vollcylinger Nr. 3 mit der Theorie magnetischer Kreise *nicht* in Uebereinstimmung ist. Dass das Resultat durch

Hysteresis, Structurverschiedenheiten oder auch vielleicht durch Unterschiede des Einflusses der Luftsichten im magnetischen Kreise beeinflusst sein kann, muss allerdings als möglich zu gegebenen werden.

Tabelle III.

		Scalenausschlag beim	
		Schliessen	Oeffnen
$J = 0,4$ Amp.	Volleylinder Nr. 3	99,7	57,5
	Hohleylinder Nr. 17	106,7	59,6
	Hohleylinder Nr. 5	103,0	55,2
$J = 0,07$ Amp.	Volleylinder Nr. 3	33,0	24,5
	Hohleylinder Nr. 5	33,0	25,8
	Hohleylinder Nr. 2	25,7	17,1

Eine Vergleichung der Versuchsergebnisse mit der Theorie magnetischer Kreise ist von mir nach der Methode von J. und E. Hopkinson¹⁾ durchgeführt. Einzelheiten in dieser Beziehung anzuführen, würde die Mittheilung einer grossen Menge von Zahlen erfordern. Eine solche ist umso mehr überflüssig, weil der Zusammenhang zwischen magnetischer Kraft H und Induction B je nach der Eisensorte sehr verschieden sein kann, und die den von mir verwendeten Eisen sorten entsprechenden Inductionscurven nicht bekannt sind. Es sei nur bemerkt, dass auf Grund der aus Lord Rayleigh's²⁾ Versuchen für schwache Kräfte abgeleiteten Gleichung

$$B = 81 H + 64 H^2$$

bei 0,07 Amp., d. i. für eine magnetomotorische Kraft von $0,4\pi \cdot 500 \cdot 0,07 = 44,0$, der Inductionsfluss für das Rohr Nr. 5 um 9,7 Proc. kleiner sein müsste, als für den Volleylinder Nr. 3. Aus den von Ewing³⁾ gegebenen Tabelle für B und H ergiebt sich bei 0,4 Amp. eine Abweichung zwischen Nr. 3 und Nr. 5 von 2,9 Proc. Blosse Beobachtungsfehler sind wohl nicht im Stande, die Abweichung zwischen Theorie und Beobachtung zu erklären, zum mindesten nicht die für 0,07 Amp. gefundene.

Die für die Rohre Nr. 2 und Nr. 1 beobachteten Scalenausschläge weichen dagegen nach der anderen Seite von den

1) J. Hopkinson und E. Hopkinson, Phil. Trans. 177. p. 831. 1886.

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. [8] 23. p. 225. 1887.

3) Ewing, The Electrician. 24. p. 468. 1890.

rechnerischen Ergebnissen der Theorie ab, indem sie sich diesen gegenüber als zu klein erweisen.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Versuchsresultate sind allerdings nicht geeignet, in endgültiger Weise die Frage zu beantworten, ob der Inductionsfluss im magnetischen Kreise bei niedrigen Sättigungsgraden ungeändert bleibt, wenn an Stelle eines in der Magnetisirungsspule enthaltenen Vollcylinders ein Hohlcylinder von gleichen Aussendimensionen gesetzt wird. Die Mittheilung der Ergebnisse ist wesentlich aus dem Grunde erfolgt, weil dieselben erkennen lassen, dass eine weitere experimentelle Verfolgung der betreffenden Frage nur wünschenswerth sein kann.

Nochmalige Prüfung früherer Versuchsergebnisse.

Bei meinen früheren Versuchen, durch welche ich die genäherte Gleichheit des magnetischen Momentes von Hohl- und Vollcylindern constatirte, wenn der Sättigungsgrad ein geringer ist¹⁾, hat eine Fehlerquelle mitgewirkt. Auf das Vorhandensein derselben, nämlich den Eisengehalt der Bussole habe ich bereits damals²⁾ hingewiesen. Für die Berechnung der magnetischen Momente wurde von mir ein Weg eingeschlagen, durch welchen nach meinem Dafürhalten der Einfluss jener Fehlerquelle auf die Endzahlen im wesentlichen eliminiert werden muss. Da aber das Vorhandensein einer Fehlerquelle Zweifel an der Richtigkeit der erhaltenen Resultate erregen kann, so erschien es mir wünschenswerth, das magnetische Verhalten der früher untersuchten Hohl- und Vollcylinder nochmals bei geringem Sättigungsgrade zu untersuchen. Während bei meinen früheren Beobachtungen die Methode der Nadelablenkung benutzt wurde, habe ich mich bei den neueren Versuchen der wohl zuerst von Lenz und Jacobi³⁾ angewandten Inductionsmethode bedient.

Die Versuchsanordnung ist ohne weiteres aus Fig. 4 zu ersehen. Man wolle sich in dieser nur den Bügel mit den Schrauben S und S_1 gänzlich entfernt denken, sodass sich im Innern der Magnetisirungsspule DD von 500 Windungen nur

1) Wied. Ann. 50. p. 705. 1893.

2) Gr., l. c. p. 715—719.

3) Lenz und Jacobi, Pogg. Ann. 47. p. 225. 1839.

der Versuchscylinder *CC* und die ihn umschliessende Inductionsspule *F* mit den Holzylindern *hh* befinden.

Wie bei den an dem magnetischen Kreise vorgenommenen Versuchen wurde auch hier bei entgegengesetzten aufeinander folgenden Stellungen des Commutators für den magnetisirenden Strom sowohl, als auch bei mehrfachem Umlegen des Commutators im Kreise des Inductionsstromes beobachtet. Es wurden auf diese Weise vier Zahlen für den Schliessungsstrom und vier für den Oeffnungsstrom erhalten. Die Mittelwerthe für beide Ströme sind so wenig von einander verschieden, dass die Unterschiede nebensächlichen Umständen bez. Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden können. Es folgt daraus, was auch bereits früher von mir bemerkt wurde¹⁾, dass bei den untersuchten Hohl- und Vollcylinern remanenter Magnetismus in nicht nennenswerther Weise vorhanden ist. Unter diesen Umständen konnte unbedenklich das Gesammtmittel aus den Scalenausschlägen für Schliessung und Oeffnung genommen werden. Jeder Cylinder ist bei zwei Stärken des magnetisirenden Stromes im Betrage von etwa 2 und 3 Amp. untersucht.

Die folgende Tabelle IV enthält eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse. In der ersten Columne ist die Nummer des betreffenden Cylinders, bei Hohlcylindern auch die Wanddicke *D* angegeben. Die Nummern bezeichnen die Reihenfolge, in welcher die einzelnen Eisencylinder zu einer Stange Schweissen vereinigt waren. Die zweite Verticalreihe enthält die Stärke des magnetisirenden Stromes in Ampère, die dritte den beobachteten Scalenausschlag. In der vierten Reihe ist der Scalenausschlag *e* angegeben, wie derselbe lediglich durch das Entstehen und Verschwinden des Magnetismus resultiren würde. Die Zahlen sind erhalten, indem der Ausschlag, welcher der blossen Voltainduction entsprechen würde, von den Zahlen der dritten Columne abgezogen ist. Der Einfluss der electro-dynamischen Induction ergiebt sich aus einer Beobachtung des Scalenausschlags, als der Eisenkern entfernt war. Für die Inductionswirkung der Magnetisirungsspule allein fand sich für $J = 4,073$ Amp. der Scalenausschlag gleich 10,3, sodass auf 1 Amp. 2,60 Scalenteile kommen.

1) Gr., Wied. Ann. 50. p. 713. 1893.

Tabelle IV.

	J (Amp.)	Scalenauslag für die	
		Gegammte Induction	Magneto- Induction = ϵ
Volleylinder Nr. 9	2,050	57,1	51,8
	3,116	86,7	78,6
Volleylinder Nr. 3	2,055	57,3	51,9
	3,103	86,8	78,7
Volleylinder Nr. 15	2,053	57,2	51,8
	3,074	86,6	78,6
Hohlcylinder Nr. 17 $D = 12,61$ mm	2,050	57,5	52,2
	3,093	86,3	78,3
Hohlcylinder Nr. 5 $D = 4,93$ mm	2,060	56,6	51,2
	3,105	85,9	77,8
Hohlcylinder Nr. 2 $D = 2,87$ mm	2,175	59,3	53,6
	3,136	85,8	77,6
Hohlcylinder Nr. 18 $D = 2,10$ mm	2,216	59,4	53,6
	3,076	85,6	77,6
Hohlcylinder Nr. 12 $D = 1,59$ mm	2,050	55,0	49,7
	3,100	83,4	75,3
Hohlcylinder Nr. 6 $D = 1,05$ mm	2,185	57,9	52,2
	3,023	81,9	73,9
Hohlcylinder Nr. 1 $D = 0,802$ mm	2,080	54,6	49,2
	3,098	80,0	72,0

Zu den bereits früher l. c. untersuchten Cylindern Nr. 3, 9, 15, 4, 2, 18, 12, 6 und 1 sind bei den neueren Versuchen noch Nr. 17 und 5 hinzugekommen. Untersucht ist auch neuerdings wieder der Hohlcylinder Nr. 4 von der Wandstärke $D = 4,02$ mm. Die für denselben gefundenen Zahlen sind in Tabelle IV nicht mitgetheilt. Es ergab dieser Hohlcylinder nämlich durchaus unregelmässige Resultate, wie solche ähnlich bereits früher an dem gleichen Cylinder erhalten wurden. Es bestätigt sich hier also nochmals das schon l. c. p. 736—737 über diesen Cylinder gesagte, wonach dessen abnormes Verhalten durch besondere Umstände, vielleicht Structuranomalien, zu erklären sein dürfte. An seine Stelle ist bei den neueren Versuchen der in der Wand nur wenig stärkere Hohlcylinder Nr. 5 ($D = 4,93$ mm) getreten.

Ein Blick auf Tabelle IV lehrt bereits, dass der Magnetismus sämmtlicher Eisenkörper vom Volleylinder bis zu dem

aus vollem Stück gedrehten Rohr von nur 0,802 mm Wandstärke fast gleich ist. Noch deutlicher erkennt man das aus den Zahlen e der folgenden Tabelle V, welche aus Tabelle IV für den Strom 2,5 Amp. interpolirt sind.

Tabelle V.

	D	e
Vollcylinger	Nr. 9	—
	Nr. 3	—
	Nr. 15	—
Hohleylinger	Nr. 17	12,61
	Nr. 5	4,93
	Nr. 2	2,87
	Nr. 18	2,10
	Nr. 12	1,59
	Nr. 6	1,05
	Nr. 1	0,802
		63,1 63,3 63,5 = 63,3
		Mittel

Wie man sieht, verhalten sich die drei Vollcylinger wesentlich gleich, wie bereits l. c. gefunden wurde. Verfolgt man von dem Mittelwerthe 63,3 für die drei Vollcylinger die Reihe der Zahlen unter e , so sieht man, dass dieselben in Anbetracht der äusserst verschiedenen Eisenquerschnitte nur sehr wenig voneinander abweichen. Fasst man auch die Zahlen unter D ins Auge, so erkennt man ferner, dass die relativ geringe Abnahme der Zahlen unter e in derselben Reihenfolge vor sich geht, in der die Wandstärken abnehmen. Beide Resultate sind bereits früher l. c. von mir gefunden und erfahren somit durch die hier mitgetheilten Ergebnisse eine nochmalige Bestätigung.

Setzt man den für die drei Vollcylinger erhaltenen Mittelwerth gleich 1000, so ergiebt sich für e die unten angeführte Zahlenreihe. Die daneben unter M stehende Reihe ist aus den Zahlen meiner früheren Arbeit¹⁾ entsprechend einem Strome von 5 Amp. abgeleitet. Das den drei Vollcylinger entsprechende magnetische Moment M ist dabei gleich 1000 gesetzt.

Dass die Zahlen unter M im ganzen kleiner sind als diejenigen unter e , folgt einerseits aus dem bekannten Verlaufe der Curven für das magnetische Moment unter Beachtung des Umstandes, dass die Zahlen unter e für 2,5 Amp., diejenigen

1) l. c. p. 735 Tabelle V.

unter M für 5 Amp. gelten. Andererseits ist zu berücksichtigen, dass die Zahlen unter e Grössen bedeuten, die allerdings gleichen Gang mit den magnetischen Momenten zeigen müssen, letzteren aber durchaus nicht allgemein proportional sind.

	e ($J = 2,5$)	M ($J = 5$)
Nr. (3, 9, 15)	1000	1000
Nr. 2	974	981
Nr. 18	972	952
Nr. 12	958	927
Nr. 6	958	847
Nr. 1	925	784

Bei Gelegenheit der im Vorstehenden beschriebenen Versuchsanordnung habe ich einige vergleichende Beobachtungen für verschiedene Stellungen der Inductionsspule auf dem Eisenzylinder angestellt. Es wurde dabei der Scalenanschlag beobachtet, wenn wie bisher sich die secundäre Spule in der Mitte des Cylinders befand, andererseits aber auch für eine Stellung der Spule am Cylinderende, bei welcher merklich die von der Cylindermitte entfernteste Secundärwindung in die Ebene der einen Stirnfläche fiel.

Die Versuche sind an dem Vollzylinder Nr. 3 und dem sehr dünnwandigen Rohre Nr. 1 ($D = 0,802$ mm) angestellt, ausserdem auch ohne Eisenkern. In der folgenden kleinen Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Columne 3 enthält die beobachteten Scalenausschläge. Dieselben bilden ein Maass für den Inductionsfluss im Eisen. Es würde nicht richtig sein, wenn man etwa von den für das Rohr erhaltenen Zahlen den Fluss der Spulenkraft subtrahiren würde, welcher dem Querschnitt der inneren Rohrhöhlung entspricht. Denn nach meinen früheren Versuchen¹⁾, die sich auf die Schirmwirkung der Rohre beziehen, ist in dem Hohlräum kein Magnetfeld von merklicher Intensität vorhanden.

Ein Blick auf die erhaltenen Zahlen lässt folgendes erkennen. Die für die Mittel- und Endstellung erhaltenen Werthe sind erheblich voneinander verschieden, dagegen erweisen sich für den Voll- und Hohlcylinder die Zahlen, welche derselben Spulenstellung entsprechen, als einander nahezu gleich.

1) Gr., Wied. Ann. 52. p. 745—746. 1894.

Hieraus ist zu schliessen, dass ein grosser Theil des Inductionsflusses durch die äussere Mantelfläche der Versuchscylinder in das Eisen eintritt. Dieselbe Schlussfolgerung habe ich bereits früher¹⁾ aus dem Verhalten von Eisenfeile gezogen, indem solche an der Oberfläche von magnetisierten Hohl- und Volleylindern bis in die Nähe der Mitte in Büscheln festhaftet.

	J (Amp.)	Scalenausschlag
Volleylinder Nr. 3	2,077	32,8 Spule am Ende
	2,082	57,1 Spule in der Mitte
Hohlcylinder Nr. 1	2,087	30,8 Spule am Ende
	2,069	53,8 Spule in der Mitte
Ohne Eisenkern	4,091	9,3 } Spule an den beiden Enden
	4,106	9,5 }
	4,099	9,8 Spule in der Mitte

Aus den mitgetheilten Zahlen folgt weiter, dass bei dem Volcylinger mindestens 42,5 Proc., bei dem Hohlcylinder mindestens 43,7 Proc. des ganzen Inductionsflusses durch die äussere Mantelfläche in das Eisen eintritt. Es ist gewiss beachtenswerth, dass beide Beträge merklich gleich sind. Bei Berücksichtigung des Umstandes, dass auch der ganze Inductionsfluss für beide Cylinder merklich derselbe ist, dass ferner nach früheren Beobachtungen²⁾ die Magnetisirung auf der Stirnfläche am Umfange derselben bedeutend (mindestens 50 Proc.) grösser ist als in der Mitte, liegt es gewiss nahe, anzunehmen, dass die Vertheilung der Magnetisirung im Hohl- und Volcylinger, wie sie bei den Versuchen benutzt wurden, nicht wesentlich verschieden ist, d. h. dass im Volcylinger die peripherischen Theile erheblich stärker als die axialen magnetisiert sind.

Wie aus den Zahlen für die blosse Voltainduction hervorgeht, ist die für die Endstellung im Mittel erhaltene um etwa 4 Proc. kleiner als diejenige für die Mittelstellung, eine Differenz, die sich aus den allerdings etwas unsicheren 0,1 Scalentheilen ableitet. Es ist gewiss nicht anzunehmen, dass die so beobachtete Abweichung des Spulenfeldes von der vollkommenen Homogenität den über 40 Proc. betragenden Unterschied des Inductiosflusses für Mitte und Ende bewirkt hat.

1) l. c. p. 738.

2) l. c. p. 737—741, 745. 1894.

Kürzlich ist von Hrn. M. Ascoli, zum Theil mit Hrn. Lori zusammen¹⁾, eine Reihe von höchst beachtenswerthen Versuchen veröffentlicht, welche die Vertheilung der Magnetisirung in eisernen, längsmagnetisierten Voll- und Hohlcylindern betreffen. Da der Hr. Verfasser meinen Auffassungen im ganzen entgegentritt, so möchte ich bei dieser Gelegenheit meine Stellung gegenüber den Versuchen und Ausführungen des Hrn. Ascoli im Folgenden kurz darlegen.

1. Der Begriff, den ich mit dem in möglichst kurzer Ausdrucksweise gebrauchten Worte, „Eindringen“ des Magnetismus, verbunden habe, ist von mir bereits näher erläutert worden.²⁾ An ein besonderes Hinderniss, welches der Magnetisirung der inneren Theile entgegenwirkt, ist nur insofern zu denken, als dieses durch die Magnetisirung der äusseren Schichten entsteht, welche auf die inneren Schichten eine Schirm- oder selbstentmagnetisirende Wirkung ausüben.

2. Die Versuchsobjecte des Hrn. Ascoli sind Hohl- und Vollcylinder, die aus zu Bündeln zusammengelegten Eisendrähten bestehen. Dass solche sich in mancher Beziehung sehr ähnlich wie massive Eisenkörper verhalten mögen, muss zugegeben werden. Dagegen ist es aber wohl sehr wahrscheinlich, dass ein so aufgebauter Eisenkörper einen der Cylinderaxe parallelen Verlauf der Inductionslien begünstigen muss. Er erscheint nach meinen Dafturhalten als besonders geeignet, gerade dasjenige, was untersucht werden soll, die Vertheilung der Magnetisirung in Richtungen senkrecht zur Cylinderaxe, zu verdecken.

3. Hr. Ascoli erklärt die genäherte Gleichheit des Magnetismus von aussen gleich dimensionirten Hohl- und Vollcylindern auf folgende Weise.³⁾ Denkt man sich die innere Höhlung eines Hohlcylinders mit Eisen ausgefüllt, sodass ein Vollcylinder entsteht, dann würde der Zunahme des Querschnitts eine Zunahme des Magnetismus entsprechen. Das

1) M. Ascoli, Rend. della R. Acc. dei Lincei 3. p. 176, 279, 314, 377. 1894; Estratto dall'Elettricista. Anno 3. p. 1. 1894; M. Ascoli e F. Lori, Rend. della R. Acc. dei Lincei 4. p. 157. 1894.

2) Gr., Wied. Ann. 52. p. 786. 1894.

3) M. Ascoli, Rend. della R. Acc. dei Lincei 3. p. 176—177. 321. 1894.

Hinzutreten der centralen Eisentheile in den Hohlraum vermehrt aber zugleich infolge des Hinzutretens der centralen Theile der Stirnflächen erheblich die entmagnetisirende Kraft, sodass deren Gegenwirkung den Einfluss der Querschnittsvergrösserung aufhebt.

Diese Erklärung ist für die von mir benutzten Versuchscylinder nicht ausreichend. Nach meinen Ausführungen p. 472 bis 473, die sich an die Beobachtungsresultate, erhalten für den Inductionsausfluss in der Mitte und am Ende der Cylinder, knüpfen, in Verbindung mit dem früher gefundenen Ergebniss, dass die Mitte der Stirnfläche erheblich schwächer als deren Rand magnetisirt ist, muss man schliessen, *dass gerade die centralen Theilen der Stirnfläche einen relativ nur geringen Beitrag zur selbstentmagnetisirenden Kraft liefern.*

4. Die höchst sinnreich angeordneten Versuche der Hrn. Ascoli und Lori¹⁾ haben nicht allgemein, wohl aber für gewisse Verhältnisse eine sehr bedeutende Zunahme der Magnetisirung von der Axe eines Cylinders nach dessen Umfang hin ergeben. Dieselbe erreicht im äussersten Falle den enormen Betrag von 200 Proc.²⁾ Es ist das mit meinen Ausführungen in Uebereinstimmung. Nicht in Uebereinstimmung ist dagegen der Gang der erhaltenen Zahlenreihen mit der Stromstärke und der Länge der Cylinder, letztere ausgedrückt in Bruchtheilen des Durchmessers. Es wäre sehr zu wünschen, dass die interessanten Versuche mit massiven Eisenröhren, in die massive Vollcylinder mit möglichst geringem Spielraum einzuschlieben wären, wiederholt werden möchten. Jeder Eisenkörper wäre dabei, wie das auch bereits bei einer anderen Versuchsreihe des Hrn. Ascoli³⁾ der Fall war, mit einer Secundärspule zu versehen.

Aachen, Deember 1894.

1) M. Ascoli e F. Lori, Rend. della R. Acc. dei Lincei 4. p. 157. 1894.

2) I. c. p. 163. Vgl. die letzte Zahlenreihe unter $i = 286$.

3) M. Ascoli, Rend. della R. Acc. dei Lincei 3. p. 377. 1894.

Hrn.
Ver-
run-
geff.
ent-
llung
coli

urzer
magne-
tisier-
turm
agnes-
sofern
seren
eine

und
isen-
schnit-
hing
muss
hein-
ander-
nuss,
gnet,
ilung
raxe,

Mag-
Voll-
nitere
ein
Quer-
Das
314,
coli

6. Die Ketteler-Helmholtz'sche Dispersionsformel; von H. Rubens.

Gleichzeitig mit meiner im 53. Bande dieser Annalen veröffentlichten Arbeit über die Prüfung der Ketteler-Helmholtz'schen Dispersionsformel¹⁾ erschienen vier Abhandlungen von Hrn. F. Paschen, deren eine²⁾, ebenso wie der erste Theil der meinigen sich mit der experimentellen Bestimmung der Dispersion im Fluorit beschäftigt. Die angewandte Untersuchungsmethode³⁾ sowohl als auch die Anordnung und Auswahl der Apparate war in beiden Fällen nahezu vollkommen die gleiche, mit Ausnahme des zur Erzeugung des Diffractionsspectrums dienenden Beugungsgitters. Während Hrn. Paschen eines der vorzüglichsten amerikanischen Instrumente zur Verfügung stand, welche auf Hrn. Rowland's Theilmaschine für Hrn. Langley zur Messung von Wellenlängen im ultraroten Spectralgebiet angefertigt worden war, habe ich mich des bereits öfters erwähnten, im hiesigen physikalischen Institut hergestellten Drahtgitters bedient⁴⁾, welches zwar im Vergleich zu der Einfachheit seiner Herstellung Vortreffliches leistet, immerhin aber an Genauigkeit wesentlich hinter den Rowland'schen Apparaten zurücksteht. Ich halte es daher nicht für unwahrscheinlich, dass die Differenzen zwischen unseren Beobachtungen, welche bei $5\text{ }\mu$ ca. $1\frac{1}{3}$ Proc. der Wellenlänge betragen und bei $9\text{ }\mu$ ca. 3 Proc. erreichen, den individuellen Eigenschaften meines Gitters zuzuschreiben sind.

Freilich haben eingehende Untersuchungen des Gitters, welche vor und nach dem Gebrauch desselben unternommen

1) H. Rubens, Wied. Ann. 53. p. 267. 1894.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 53. p. 301. 1894.

3) Methode von Langley, Wied. Ann. 22. p. 598. 1884.

4) Vgl. H. du Bois u. H. Rubens, Wied. Ann. 49. p. 594. 1894, ferner Nat. Rundschau 8. Nr. 86. 1893.

wurden, keine Fehler erkennen lassen, welche Abweichungen von mehr als ungefähr $\frac{2}{3}$ Proc. der Wellenlängen im äussersten Ultraroth hätten verursachen können. Bei der Messung der Gitterconstanten mit Hülfe des gelben Natriumlichtes erschienen zwar die den Spectren höherer (13. und 15.) Ordnung entsprechenden Spaltbilder mit unscharfen Rändern, doch ergab sich der Lage derselben, wie die folgende Tabelle zeigt, bis auf Bruchtheile eines Procents mit der Diffractionstheorie in Uebereinstimmung.

Tabelle I.

Ordnung	linkes	rechtes	Differenz	Gitterconstante
	Bild		A	g
Hauptb.	126° 20' 29"			
1	126° 51' 5"	125° 49' 52"	1° 1' 13"	0,06617
3	127° 52' 20"	124° 48' 41"	3° 3' 39"	0,06619
5	128° 53' 50"	123° 47' 20"	5° 6' 30"	0,06612
7	129° 55' 0"	122° 45' 55"	7° 9' 5"	0,06615
9	130° 56' 10"	121° 44' 50"	9° 11' 20"	0,06621
11	131° 57' 0"	120° 44' 0"	11° 13' 0"	0,06633
13	132° 57' 0"	119° 43' 50"	13° 18' 40"	0,06650
15	133° 57' 20"	118° 43' 20"	15° 14' 0"	0,06669

Giebt man den Bestimmungen von g , welche mit Benutzung der Bilder 11., 13. und 15. Ordnung vorgenommen sind, halbes Gewicht, so erhält man für die Gitterconstante den wahrscheinlichsten Werth 0,06624, der mit dem entsprechenden Zahlenwerth 0,06620, welcher durch Ausmessung des Gitters auf der Theilmaschine erhalten wurde, gut übereinstimmt. Andererseits lehrt die Tab. I, dass die Werthe für g mit wachsender Ordnungszahl der benutzten Beugungsbilder, anfangs unmerklich, aber von der neunten Ordnung an mehr und mehr zunehmen, bis sie schliesslich den Mittelwerth um ca. 0,7 Proc. übersteigen. Es ist dies eine Thatsache, die sich in allen entsprechenden Versuchsreihen in gleicher Weise documentirt. Auch wird hieran nichts geändert, wenn man die auf das Gitter fallenden Strahlen derart abblendet, dass nur die besten und regelmässigsten Stellen des Gitters zur Erzeugung der Beugungsbilder benutzt werden. In diesem Falle werden zwar die Ränder der Beugungsbilder höherer Ordnung schärfer, doch bleibt deren Lage merklich ungeändert.

Es kann wohl sein, dass diese zwar kleinen, aber systematischen Abweichungen mit dem Umstände zusammenhängen, dass bei dem von mir benutzten Beugungsgitter die Tiefe gleich dem Abstand zweier benachbarten Drähte, d. i. gleich der halben Gitterconstanten ist. Die Diffractionstheorie, welche bekanntlich voraussetzt, dass die Beugung in einer mathematischen Ebene vor sich geht, mag daher in dem vorliegenden Falle, in welchem die Tiefe in der Grössenordnung der Gitterconstanten liegt, für grössere Beugungswinkel keine strenge Gültigkeit mehr besitzen. Derartige systematische Abweichungen müssten allerdings im ultraroten Spectrum erster Ordnung in weit höherem Maasse vorhanden sein, wollte man die Unterschiede zwischen meinen Beobachtungen und denen Hrn. Paschen's daraus erklären, da diese für Beugungswinkel, die der Natriumlinie 15. Ordnung entsprechen, ca. 3 Proc. betragen. Immerhin wird man den mit Hülfe des Rowland'schen Beugungsgitters ausgeführten Versuchen, welche den Voraussetzungen der Beugungstheorie zweifellos in höherem Maasse entsprechen, den Vorzug geben müssen.¹⁾

Ich habe daher neuerdings Hrn. Paschen's Dispersionsbestimmungen am Fluorit mit den Messungen combinirt, die in dem zweiten Theil meiner oben citirten Abhandlung enthalten sind und welche sich mit der Vergleichung der Dispersion des Flussspaths mit derjenigen einiger anderer Körper beschäftigen. Diese Untersuchungen, die den Hauptinhalt des experimentellen Theiles meiner Arbeit bilden, erlangen naturgemäss ein desto höheres Interesse, je genauer die Aenderung des Brechungsexponenten mit der Wellenlänge in dem Vergleichsmaterial, dem Flusspath, bekannt ist.

Zur Reduction der beobachteten Ablenkungen α , des Fluoritprismas auf Wellenlängen habe ich mich bis $\lambda = 2,5 \mu$

1) Was die übrigen Einwände betrifft, welche Hr. Paschen gegen meine Versuchsanordnung erhebt, so ist hierzu zu bemerken, dass ich dieselben, soweit sie gerechtfertigt sind, in der betreffenden Abhandlung (Wied. Ann. 51. p. 388) ausnahmslos selbst hervorgehoben und bei den späteren Versuchen die entsprechenden Fehlerquellen vermieden habe. Aus der Uebereinstimmung meiner älteren und neueren Messungen erkennt man, dass der Einfluss derselben sehr gering gewesen ist. Vgl. Wied. Ann. 53. p. 273. Tab. I.

meiner in Gemeinschaft mit Hrn. Snow mittels der Interferenzmethode vorgenommenen Dispersionsmessungen, welche ich in diesem Spectralgebiet für die genauesten halte, bedient¹⁾ und von da ab Hrn. Paschen's Tabelle benutzt. — Vergleicht man die sich hieraus ergebenden Dispersionswerthe mit den früher erhaltenen, so zeigt es sich, dass die neuen Tabellen den älteren gegenüber nur geringe Unterschiede aufweisen, welche bei Quarz und Flintglas in den Wellenlängen bis $1\frac{1}{3}$ Proc. betragen, während sie bei Sylvin und Steinsalz etwa 3 Proc. in den äussersten Fällen erreichen. Der Charakter der Dispersionscurven bleibt demgemäss völlig ungeändert und es hätte in allen Fällen genügt, eine kleine Aenderung an der einen oder anderen Constante der Ketteler-Helmholtz'schen Gleichungen anzubringen, um befriedigende Uebereinstimmung zwischen den aus dieser Formel berechneten und den beobachteten Brechungsexponenten zu erreichen. Dieses ist in der That für Sylvin und Steinsalz ausgeführt worden, deren Dispersion in den Tabellen 4 und 5 dargestellt ist. Den berechneten Werthen ist die in meiner früheren Arbeit²⁾ mit (4) bezeichneten Formel

$$(4) \quad n^2 = a^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - k \cdot \lambda^2$$

zu Grunde gelegt, und zwar mit Benutzung der früheren Zahlenwerthe für a^2 , M_1 und λ_1^2 , während R entsprechend der etwas stärkeren Dispersion ein wenig vergrössert wurde. Bei Quarz und Flintglas (Tab. 2 und 3) habe ich zur Wiedergabe der Beobachtungen diesmal die strengere Formel (2)

$$(2) \quad n^2 = b^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{M_2}{\lambda_2^2 - \lambda^2}$$

gewählt, welche sich noch etwas besser den beobachteten Zahlen anschliesst, als die früher angewendeten vereinfachten Gleichungen (4) bez. (5)

$$(5) \quad n^2 = a^2 + \frac{M_1}{\lambda_2^2 - \lambda_1^2} - k \lambda^2 - k_1 \lambda^4$$

1) H. Rubens u. B. W. Snow, Wied. Ann. 46. p. 529. 1892.

2) H. Rubens, Wied. Ann. 53. p. 267 u. 268. 1894.

Tabelle II.¹⁾
Quarz, $\varphi = 60^\circ 0' 18''$.

Ablenkung α_1 im Fluorit- prisma	Wellen- länge λ	Ablenkung α im Quarzprisma	n_{Quarz} beobachtet	n berechnet	$\delta \cdot 10^4$
—	0,19881 μ	51° 15'	1,65070	1,65077	+ 0,7
—	0,28125	47° 36'	1,61402	1,61396	- 0,6
—	0,27467	45° 4'	1,58750	1,58757	+ 0,7
—	0,31798	43° 48'	1,57290	1,57278	- 1,7
—	0,35818	42° 58'	1,56400	1,56395	- 0,5
—	0,40458	42° 15' 26"	1,557059	1,5571	0
—	0,48409	41° 58' 2"	1,553869	1,5539	0
—	0,48616	41° 34' 48"	1,549606	1,5496	0
—	0,53496	41° 18' 39"	1,546633	1,5466	0
—	0,58932	41° 5' 11"	1,544147	1,5442	+ 1
—	0,65633	40° 52' 32"	1,541807	1,5419	+ 1
—	0,76824	40° 37' 2"	1,538930	1,5390	+ 1
31° 7,3'	1,160	40° 5'	1,5329	1,5329	0
30° 56,8'	1,617	39° 85'	1,5272	1,5270	- 2
30° 47,7'	1,969	39° 5'	1,5216	1,5216	0
30° 38,8'	2,327	38° 38'	1,5156	1,5153	- 3
30° 31,0'	2,59	38° 4'	1,5101	1,5098	- 3
30° 23,1'	2,84	37° 32'	1,5039	1,5039	0
30° 16,5'	3,03	37° 5'	1,4987	1,4986	- 1
30° 11,0'	3,18	36° 42'	1,4944	1,4946	+ 2
30° 2,5'	3,40	36° 8'	1,4879	1,4880	+ 1
29° 58,6'	3,63	35° 28'	1,4799	1,4801	+ 2
29° 46,0'	3,80	34° 58'	1,4740	1,4739	- 1
29° 39,4'	3,96	34° 27'	1,4679	1,4676	- 3
29° 38,7'	4,09	33° 57'	1,4620	1,4619	- 1
29° 28,0'	4,20	33° 31'	1,4569	1,4569	0

$$b = 3,4629 \quad M_1 = 0,010654 \quad \lambda_1^2 = 0,010627$$

$$M_2 = 111,47 \quad \lambda_2^2 = 100,77$$

Tabelle III.

Schweres Silicatflint (O. 500). $\varphi = 60^\circ 0' 14''$. $t = 18,9$ bis $19,1^\circ \text{C}$.

Ablenkung α_1 im Fluorit- prisma	Wellen- länge λ	Ablenkung α im Flintglas- prisma	$n_{\text{Flintglas}}$ beobachtet	n berechnet	$\delta \cdot 10^4$
—	0,40444	68° 33' 28"	1,801758	1,8018	0
—	0,43409	66° 44' 32"	1,787782	1,7878	0
—	0,48616	65° 35' 35"	1,770658	1,7707	0

1) In den Tabellen II-V sind diesmal die Minimalablenkungen α_1 in dem Fluoritprisma ($\varphi = 60^\circ 0'$), welche zur Bestimmung der Wellenlänge gedient haben, gleichfalls angegeben worden, um für den Fall einer genaueren Bestimmung der Dispersion des Flussapaths eine Correctur der Wellenlängen zu ermöglichen.

Ablenkung α_1 im Fluorit- prisma	Wellen- länge λ	Ablenkung α im Flintglas- prisma	$n_{\text{Flintglas}}$ beobachtet	n berechnet	$\delta \cdot 10^4$
—	0,53496	68° 15' 48"	1,759751	1,7597	- 1
—	0,58032	62° 13' 40"	1,751094	1,7511	0
—	0,65633	61° 19' 55"	1,743488	1,7435	0
—	0,76993	60° 20' 48"	1,735000	1,7351	+ 1
31° 14,4'	0,930	59° 30'	1,7276	1,7278	+ 2
31° 5,9'	1,216	58° 44'	1,7208	1,7208	0
30° 56,5'	1,625	58° 0'	1,7144	1,7142	- 2
30° 46,3'	2,025	57° 22'	1,7086	1,7085	- 1
30° 36,4'	2,40	56° 44'	1,7029	1,7029	0
30° 27,2'	2,70	56° 18'	1,6980	1,6979	- 1
30° 18,5'	2,96	55° 43'	1,6934	1,6932	- 2
30° 9,7'	3,21	55° 11'	1,6885	1,6887	+ 2
29° 57,7'	3,53	54° 30'	1,6820	1,6818	- 2
29° 46,4'	3,79	53° 50'	1,6758	1,6758	0
29° 34,7'	4,06	53° 6'	1,6688	1,6690	+ 2

$$b^2 = 6,7716 \quad M_1 = 0,03672 \quad \lambda_1^2 = 0,0404$$

$$M_2 = 1508,2 \quad \lambda_2^2 = 394,65$$

Tabelle IV.¹⁾Sylvin. $\varphi = 59^\circ 54'$.

Ablenkung α_1 im Fluorit- prisma	Wellen- länge λ	Ablenkung α im Sylvin- prisma	n_{Sylvin} beobachtet	n berechnet	$\delta \cdot 10^4$
—	0,484	37° 30'	1,5048	1,5048	0
—	0,486	36° 55'	1,4981	1,4981	0
—	0,589	36° 18'	1,4900	1,4899	- 1
—	0,656	35° 57'	1,4868	1,4867	- 1
31° 14'	0,940	35° 25'	1,4805	1,4806	+ 1
30° 57,5'	1,584	35° 21'	1,4761	1,4760	- 1
30° 41,3'	2,23	34° 54'	1,4745	1,4745	0
30° 10'	3,20	34° 45'	1,4727	1,4730	+ 3 (?)
29° 35'	4,05	34° 39'	1,4716	1,4717	+ 1
28° 55'	4,81	34° 34'	1,4705	1,4704	- 1
28° 28'	5,31	34° 29'	1,4695	1,4694	- 1
27° 45'	5,95	34° 23'	1,4682	1,4681	- 1
26° 14'	7,08	34° 8'	1,4653	1,4654	+ 1

$$a^2 = 2,1738 \quad M_1 = 0,0150 \quad \lambda_1^2 = 0,0234 \quad k = 0,000539$$

1) Die mittlere Wellenlänge der beiden Absorptionsbanden des Sylvens ergibt sich unter zu Grundlegung der Paschen'schen Dispersionstabelle zu $\lambda_1 = 3,20$, $\lambda_2 = 7,08$.

Tabelle V.

Steinsalz. $\varphi = 60^\circ 2'$.

Ablenkung α_1 im Fluorit- prisma	Wellen- länge λ	Ablenkung α im Steinsalz- prisma	$n_{\text{Steinsalz}}$ beobachtet	n berechnet	$\delta \cdot 10^4$
—	0,434	42° 37'	1,5607	1,5606	- 1
—	0,485	41° 56'	1,5531	1,5531	0
—	0,589	41° 7'	1,5441	1,5441	0
—	0,656	40° 47'	1,5404	1,5404	0
31° 18,7'	0,840	40° 15'	1,5345	1,5345	0
31° 5'	1,281	39° 47'	1,5291	1,5291	0
30° 53,8'	1,761	39° 36'	1,5271	1,5270	- 1
30° 37,7'	2,35	39° 27'	1,5255	1,5254	- 1
30° 5'	3,34	39° 15'	1,5238	1,5238	0
29° 37'	4,01	39° 6'	1,5216	1,5216	0
29° 5'	4,65	38° 56'	1,5197	1,5196	- 1
28° 35'	5,22	39° 47'	1,5180	1,5179	- 1
27° 57'	5,79	38° 36'	1,5159	1,5159	0
26° 43'	6,78	38° 16'	1,5121	1,5121	0
26° 5'	7,22	38° 6'	1,5102	1,5103	+ 1
25° 32'	7,59	37° 57'	1,5085	1,5085	0
24° 48'	8,04	37° 46'	1,5064	1,5065	+ 1
23° 44'	8,67	37° 23'	1,5030	1,5030	0
—	9,00	—	—	1,5014	—
—	10,00	—	—	1,4956	—
—	11,00	—	—	1,4891	—
—	12,00	—	—	1,4819	—

$$a^2 = 2,3285 \quad M_1 = 0,018496 \quad \lambda_1 = 0,01621 \quad k = 0,000920$$

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ hat Hr. Paschen gezeigt, dass sich nach seinen Beobachtungen die Dispersion im Fluorit nur bis ca. 5μ durch die Gleichung (4) genügend darstellen lässt, dass hingegen die beiden strengeren Gleichungen (2) und (5) auf dem ganzen untersuchten Spectralgebiet, d. h. bis ca. $9,5\mu$ befriedigend Uebereinstimmung liefern. Den Grund dieses Verhaltens glaubt er, wie er mehrfach hervorgehoben hat²⁾ in der wohlbekannten Erscheinung gefunden zu haben, dass der Flusspath im Ultraroten (nach

1) F. Paschen, Wied. Ann. 53. p. 812. 1894. Dieselbe enthält in theoretischer Hinsicht im Wesentlichen dasselbe, wie meine kurz vorher erschienene (Wied. Ann. 53. p. 267).

2) F. Paschen, Vgl. p. 813 auch Wied. Ann. 53. p. 432 und Nat. Rundsch. 9. Jahrg. Nr. 46.

Hrn. Paschen's Messungen von ca. $7,5 \mu$ ab) schwache Absorption besitzt, welche mit wachsender Wellenlänge zunimmt.

In früheren Arbeiten¹⁾ habe ich bereits öfters Gelegenheit genommen, darauf hinzuweisen, dass Absorptionen von der Größenordnung wie sie Hr. Paschen im Flussspath beobachtet hat, die Dispersion nicht merklich beeinflussen können. Auch Hr. Paschen hat dies neuerdings durch Rechnung festgestellt. Es handelt sich daher bei der Auswahl der anzuwendenden Dispersionsgleichung lediglich darum, dass dieselbe im Stande ist, den Einfluss der weit im Ultraroth gelegenen, ungemein starken Absorption zu berücksichtigen. Es lehrt aber eine kurze Betrachtung des Vorganges, wie sich die Formel (4) aus dem Gleichungssystem der Ketteler-Helmholtz'schen Theorie entwickelt²⁾, dass in der Constante k bereits die kommende Absorption enthält, wenn auch in weniger vollständiger Weise, wie die entsprechenden Glieder der Gleichungen (2) und (5). Dass die Briot'sche Formel, welche mit der Gleichung (4) grosse Aehnlichkeit besitzt, unter gewissen Annahmen auch aus der veralteten Neumann'schen Theorie hergeleitet werden kann, beeinträchtigt selbstverständlich die Richtigkeit meines Schlusses, dass die Theorien von Ketteler und Helmholtz mit den Thatsachen in Uebereinstimmung sind, in keiner Weise. In einer im Jahre 1887 veröffentlichten Abhandlung hat Hr. Ketteler auch experimentell den Beweis erbracht, dass die Grösse der Constante k für die Absorption der von ihm untersuchten Substanzen für Wärmestrahlen charakteristisch ist.³⁾

Man wird daher aus der beobachteten Absorption des Flussspaths *a priori* keinen Schluss auf die Ungültigkeit der Gleichung (4) ziehen dürfen.

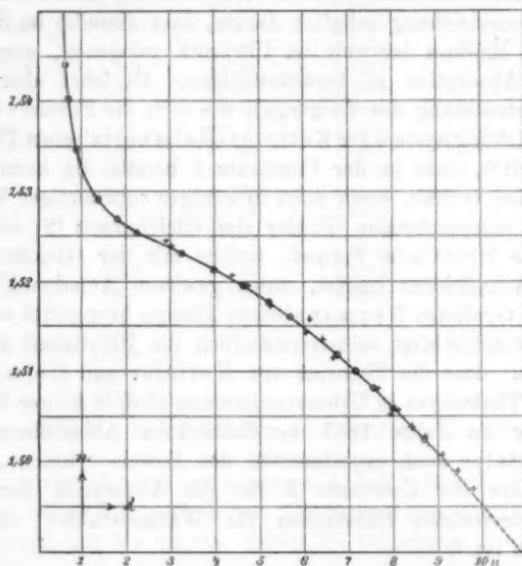
Von einer graphischen Darstellung des Inhalts der Tabellen 2, 3 und 4 habe ich diesmal abgesehen, da die Curven von den entsprechenden, in meiner früheren Arbeit gegebenen, kaum zu

1) H. Rubens, Wied. Ann. 45. p. 260. 1892; Nat. Rundsch. 9. Jahrg. Nr. 47. 1894.

2) Ketteler-Helmholtz, Wied. Ann. 53. p. 268. 1894.

3) Ketteler, Wied. Ann. 53. p. 268. 1894.

unterscheiden wären. Hingegen möchte ich die von mir für die Dispersion des Steinsalzes, unter Benutzung der Paschen'schen Flussspathtabelle, erhaltenen Resultate in graphischer Form nochmals wiedergeben, um einen Vergleich mit den entsprechenden Werthen zu ermöglichen, welche Hr. Paschen¹⁾ durch Combination seiner eigenen Messungen mit den Beobachtungen von Hrn. Julius²⁾ im prismatischen Spectrum des Steinsalzes berechnet hat. In der beigedruckten Figur



sind die mit den Zahlen der Tabelle V correspondirenden Punkte durch kleine Kreise, diejenigen nach Paschen-Julius durch Kreuze angedeutet. Die eingezzeichnete Curve entspricht der Ketteler-Helmholtz'schen Gleichung (4). Systematische Abweichungen scheinen mir nicht vorzuliegen.

Besonders auffallend ist die gute Uebereinstimmung der letzten von Paschen-Julius bestimmten Punkte mit den Er-

1) F. Paschen, ied. Ann. 53, p. 337. 1894.

2) W. H. Julius, Licht- und Wärmestopfen verbrannter Gase. 1890.

gebnissen der Formel (4). Da der Berechnung dieser Punkte die Absorption einer Flussspathplatte von bekannter Dicke in den prismatischen Spectren von Fluorit, bez. Steinsalz zu Grunde liegt, so werden hier an die Reinheit der betreffenden Spectren ausserordentlich hohe Anforderungen gestellt, welchen besonders in dem Steinsalzspectrum schwer zu genügen ist. Geringe Verunreinigungen durch diffuse Strahlung würden die Resultate bereits erheblich beeinflussen. Es spricht dies sehr für die Vollkommenheit der von Hrn. Julius gewählten Spectralanordnung.

Die Formel (4) ist nunmehr so verändert worden, dass sie die Absorption des Prismas berücksichtigt und die Dispersion des Prismas ausser Berücksichtigung gelassen ist. Es ist daher die Formel (4) in folgender Weise zu schreiben:

$$\frac{d}{\lambda} = \frac{c}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{n - 1} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{\lambda^2}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{\lambda^2}}} \quad (5)$$

Die Formel (5) ist nunmehr so verändert worden, dass sie die Absorption des Prismas berücksichtigt und die Dispersion des Prismas ausser Berücksichtigung gelassen ist. Es ist daher die Formel (5) in folgender Weise zu schreiben:

$$\frac{d}{\lambda} = \frac{c}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{n - 1} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{\lambda^2}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{\lambda^2}}} \quad (5)$$

7. Ueber die Gefrierpunkte einiger
binärer Gemenge heteromerpher Substanzen;
von Albert Dahms.

(Inaugural-Dissertation, Berlin 1894, gekürzt vom Hrn. Verf.)
(Hierzu Taf. IV Fig. 1—5).

Geschichtliches. Theoretisches.

Während die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen in den letzten Jahren sehr häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen sind, ist das Material, welches über die Gefrierpunkte von Lösungen stärkerer Concentration vorliegt, wohl kaum als ein sehr reichhaltiges zu bezeichnen. Noch seltener wurde bei der Untersuchung des Gefrierpunktes die Concentration der Lösung bis zu dem Grade gesteigert, bei welchem die Lösung oder das Gemenge in Bezug auf beide Componenten gesättigt ist.

Die besonderen Erscheinungen, welche man beim Gefrieren von Gemengen beobachtet, wurden bis vor wenigen Jahren in einer Weise gedeutet, welche den thatsächlichen Verhältnissen wenig entspricht. Von Rudberg¹⁾ wurde zuerst die Beobachtung gemacht, dass binäre Gemenge im allgemeinen zwei Gefrierpunkte zeigen. Er fand, dass bei der Abkühlung eines Gemenges bei einer gewissen Temperatur, die von der Concentration abhängig ist, Ausscheidung fester Substanz erfolgt unter Freiwerden einer entsprechenden Wärmemenge, durch welche die Abkühlung verzögert wird. Bei weiterer Entziehung von Wärme sinkt die Temperatur des Gemenges unter vermehrter Ausscheidung von fester Substanz allmählich bis zu einem bestimmten Punkte, welcher sich als von dem ursprünglichen Mengenverhältniss der Componenten unabhängig erweist, und bleibt hier solange constant, bis die ganze Masse vollständig erstarrt ist.

Dieser Thatsache des doppelten Erstarrungspunktes binärer Gemenge wurde lange Zeit hindurch eine Deutung gegeben, die gegenwärtig als unzulässig bezeichnet werden muss. Man

1) Rudberg, Pogg. Ann. 18. p. 240. 1830.

nahm an, es existire eine bestimmte Verbindung — *chemische Legirung* nannte sie Rudberg — von niedrigem Schmelz- oder Gefrierpunkt, in welcher sich die überschüssige Componente in mit der Temperatur zunehmendem Grade löse. Dass diese Vorstellung eine unzureichende ist, und welche Vorstellung an ihre Stelle zu setzen ist, hat W. Ostwald¹⁾ dargelegt, worauf nachher noch ausführlich eingegangen werden wird.

War man einmal zu der Auffassung gekommen, dass in dem niedrigst schmelzenden Gemenge eine bestimmte *Verbindung* der beiden Componenten vorliege, so war die Annahme naheliegend, dass dieselben stöchiometrischen Gesetzen folge. In Uebereinstimmung hiermit gibt Schaffgotsch²⁾ an, dass ein Gemenge von Kaliumnitrat (Schmelzpunkt 338°) und Natriumnitrat (Smp. 313°), welches 1 Molecul KNO₃ auf 1 Molecul NaNO₃ enthält, von allen möglichen Gemengen dieser Substanzen den niedrigsten Erstarrungspunkt besitzt (225,6°). Nach Wichandler Roberts³⁾ kommt von allen Silber-Kupfer-Legirungen (Silber Smp. 1040°, Kupfer Smp. 1330°) der niedrigste Erstarrungspunkt (846,8°) derjenigen Legirung zu, bei welcher die Mengen Silber und Kupfer im Verhältniss der Atomgewichte stehen. H. Courtonne⁴⁾ findet, dass Naphtalin (Smp. 79,0°) und Stearinäure (Smp. 56,0°) ein Gemenge von niedrigstem Schmelzpunkt (47°) geben, wenn sie im Verhältniss 40 : 100, d. i. ungefähr im Verhältniss der Moleculargewichte gemischt werden. Nach Th. Turner⁵⁾ übertrifft ein Gemenge von 1 Molecul Terpentindihydrochlorid (Smp. 50°) und 2 Molekülen Terpentinmonochlorid (Smp. 125°) die übrigen Gemenge dieser Substanzen an Leichtschmelzbarkeit (Smp. bei 20°).

Wesentlich gefördert wurde die Kenntniss von den Gefrierpunkten der leicht schmelzbaren Gemenge durch F. Guthrie.⁶⁾ Seinen Beobachtungen zufolge sind die Gemenge von niedrigstem

- 1) W. Ostwald, Lehrb. der allg. Chem. 2. Aufl. p. 1023—1027. 1891.
- 2) Schaffgotsch, Pogg. Ann. 102. p. 293. 1854.
- 3) W. Roberts, Ann. de Chim. (5) 13. p. 111—140. 1878.
- 4) H. Courtonne, Compt. rend. 95. p. 922—924. 1882.
- 5) Th. Turner, Chem. News 51. p. 188—185. 1885.
- 6) F. Guthrie, Phil. Mag. (5) 17. p. 462—482. 1884.

Schmelzpunkt — er nennt diese Gemenge *eutektisch*; ihrem Wesen nach sind sie mit seinen *Kryohydraten* identisch — im allgemeinen keineswegs durch besonders einfache molecularare Verhältnisse ausgezeichnet, wie es frühere Beobachtungen vermuthen liessen.

Den letzten Schritt zur Klarlegung der bei der Eutaxie obwaltenden Verhältnisse that dann W. Ostwald.¹⁾ Er ging hierbei von dem allgemeinen Satze aus, dass der Gefrierpunkt irgend einer Substanz durch Hinzufügung irgend einer anderen, mit der ersten nicht isomorphen Substanz erniedrigt wird. Diese Gefrierpunktserniedrigung wird bekanntlich bei hinreichend verdünnten Lösungen durch das Raoult-van't Hoff'sche Gesetz geregelt, welches besagt, dass in demselben Lösungsmittel die Erniedrigung lediglich durch die Zahl der gelösten Moleküle bedingt wird und dieser proportional ist, und dass der Proportionalitätsfaktor, mit welchem der Quotient n/N der gelösten Moleküle n und der Gesamtmoleküle N zu multiplizieren ist, den Werth

$$\frac{R \vartheta_0^2}{\alpha q_0}$$

hat, wo R die Gaskonstante, α das mechanische Äquivalent der Wärme, ϑ_0 die (absolute) Gefriertemperatur des Lösungsmittels und q_0 die Schmelzwärme eines Grammamoleküls des Lösungsmittels bedeutet. Bei stärkeren Concentrationen ist die Beziehung zwischen Gefrierpunkt und Concentration der Lösung im allgemeinen nicht mehr eine so einfache; doch bleibt der Satz bestehen, dass, solange keine Unstetigkeit in der Zusammensetzung des Ausscheidungsproduktes erfolgt, durch Vermehrung der Concentration n/N der Gefrierpunkt stets erniedrigt wird.

Gesetzt nun, man füge einem Körper A einen anderen Körper B in steigender Menge hinzu, wobei A und B in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen mischbar sein sollen. Kühlte man die Lösung oder das Gemenge ab, so wird, wenn B einen gewissen Betrag nicht überschreitet, der Körper A , das „Lösungsmittel“, auskristallisieren, und zwar, wenn wir uns die Ueberkühlung verhindern denken, bei einer Temperatur,

1) W. Ostwald I. c.

die um so tiefer unter dem Gefrierpunkte von *A* liegt, je grösser die Menge von *B* ist. (Der Fall, dass aus der flüssigen Lösung eine feste Lösung von endlicher Concentration sich ausscheidet, werde hier ausser Betracht gelassen.) Das analoge geschieht nun bei der Lösung von *A* in *B*. Je mehr *A* man dem Körper *B* zusetzt, um so mehr wird der Gefrierpunkt von *B* deprimirt, anfangs nach dem Raoult'schen Gesetze, später in complicirter Weise.

Dieser Process der Steigerung der Concentration und der damit verbundenen zunehmenden Erniedrigung des Gefrierpunktes, welchen wir uns im vorhergehenden mechanisch herbeigeführt dachten durch vermehrten Zusatz des einen Stoffes zu einem gewissen Quantum des anderen, vollzieht sich ganz von selbst, wenn einer Lösung von beliebiger, endlicher Concentration dauernd Wärme entzogen wird. Der Vorgang, der sich hierbei abspielt, ist etwa folgender. Zunächst wird die Lösung bei ihrer eigentlichen Krystallisationstemperatur noch keine Ausscheidung fester Substanz zeigen, sondern es wird Ueberkühlung eintreten. Fahren wir fort mit der Entziehung von Wärme, so wird — je nach den Umständen früher oder später — die Ueberkühlung aufgehoben, und es tritt Krystallisation ein. Durch die dabei frei werdende Wärme steigt die Temperatur, aber nicht bis zu der eigentlichen Gefriertemperatur der Lösung endlicher Concentration, von welcher wir ausgegangen sind. Denn durch die Ausscheidung des Lösungsmittels ist die Lösung concentrirter geworden; eine concentrirtere Lösung hat aber einen tieferen Gefrierpunkt als eine weniger concentrirte. Die Temperatur, bis zu welcher das Thermometer ansteigt, ist also in Wirklichkeit die Gefriertemperatur der concentrirteren Lösung, welche nach Ausscheidung der durch die Ueberkühlung bedingten Krystallmenge hinterbleibt. Je grösser die Ueberkühlung war, desto grösser ist die Ausscheidung fester Substanz, und desto tiefer demgemäß der Punkt, bis zu welchem das Thermometer steigt. Bei fortgesetzter Entziehung von Wärme scheiden sich nun weitere Krystalle aus der Lösung ab, die Lösung wird concentrirter und die Temperatur sinkt langsam, aber stetig.

Bei einer solchen successiven Steigerung der Concentration der Lösung von *B* in *A* und derjenigen von *A* in *B*, mag man

dieselbe nun mechanisch oder durch Entziehung von Wärme herbeiführen, muss man nun offenbar zu einer solchen Zusammensetzung des Gemenges kommen, bei welcher die beiden Componenten in Bezug auf Krystallbildung in gleichem Rechte sind. Es wird dann, wenn hierzu die Gelegenheit geboten wird, sowohl der Körper *A* als der Körper *B* auskrystallisiren, und dies wird bei fortgesetzter Entziehung von Wärme solange fortduern, bis die Flüssigkeit vollständig in die beiden festen Phasen übergegangen ist. Die Temperatur wie die Zusammensetzung der Lösung und der beiden festen Phasen muss dabei natürlich constant bleiben. Denn im Gegensatz zu vorher, wo die beiden von einander unabhängigen chemischen Bestandtheile *A* und *B* ein System von zwei Phasen bildeten — feste Substanz und Lösung — haben wir jetzt ein System mit drei Phasen, zwei festen Körpern und einem flüssigen. Infolgedessen sind nach der Gibbs'schen Phasenregel sämmtliche Zustandsvariable bestimmt bis auf eine, die willkürlich bleibt; wir haben ein vollständig heterogenes Gleichgewicht. Als willkürliche Zustandsvariable können wir etwa den Druck nehmen. Dieser Druck, unter welchem das System steht, hat nun in unserem Falle einem bestimmten, gegebenen Werth; es ist der Atmosphärendruck; und demgemäß sind nach der Phasenregel durch diesen Druck die sämmtlichen übrigen Zustandsvariablen bestimmt, Temperatur sowohl als Zusammensetzung der Phasen. Eine Zuständänderung, etwa Entziehung von Wärme, hat keinen Einfluss auf die Temperatur und auf die Zusammensetzung der Phasen; nur die Massen der einzelnen Phasen ändern sich. Eine Aenderung der Temperatur kann erst dann eintreten, wenn durch Entziehung oder durch Zufuhr von Wärme eine Phase verschwunden ist. Bei verändertem Druck wird natürlich auch Temperatur und Zusammensetzung der Phasen eine andere sein; da aber erfahrungsmässig der Einfluss des Druckes auf den Gefrierprocess ein sehr geringer ist, so werden Schwankungen des Atmosphärendruckes keine merklichen Verschiebungen der Gefriertemperatur und der Zusammensetzung der Phasen herbeiführen können. Theoretisch aber bleiben immerhin die charakteristischen Grössen des eutektischen Gemenges Functionen des Druckes, unter welchem das System steht.

Schon daraus ist zu schliessen, dass die Zusammensetzung des Gemenges, welches den niedrigsten Gefrierpunkt zeigt, nur ganz zufällig eine solche sein kann, dass sie einfachen molekularen Verhältnissen der Componenten entspricht. Um so mehr muss es überraschen, dass Léo Vignon¹⁾ in einer vor drei Jahren veröffentlichten Arbeit über die Schmelzpunkte gewisser binärer Gemenge die Zusammensetzung der zahlreichen von ihm untersuchten eutektischen Gemenge als mit einfachen Molekülverhältnissen der Componenten übereinstimmend angibt. Sämtliche von ihm untersuchten Gemenge niedrigsten Schmelzpunktes sollen nach ihm den Molekülverhältnissen 1:1 oder 1:2 entsprechen. Dass dieses Resultat nur auf ganz unzureichende Beobachtungen zurückgeführt werden kann, ist wohl zweifellos.

Die unrichtigen Behauptungen Vignon's erfuhrn eine Widerlegung durch A. Miolati²⁾. Wohl in höherem Grade bemerkenswerth ist an der Arbeit Miolati's die Mittheilung dreier vollständiger Gefrierpunktscurven, welche die Gefriertemperatur des Gemenges als Function des molekularen Procentgehaltes zum Ausdruck bringen. Diese Gefrierpunktscurven entsprechen vollständig der Theorie Ostwald's; sie zeigen bei dem eutektischen Gemenge einen deutlichen Knick — den übrigens auch Vignon und vor ihm andere, z. B. Salkowski³⁾, constatirt haben —, in Uebereinstimmung damit, dass hier die beiden Curvenzweige zusammenstossen, welche der einen oder der anderen Componente zugehören. Die einzelnen Curvenzweige befolgen in ihren oberen Theilen das Raoult-van't Hoff'sche Gesetz; in den unteren dagegen sind die Abweichungen recht merklich, was bei dem Charakter des erwähnten Gesetzes als eines Grenzgesetzes zu erwarten stand.

Es erschien nun wünschenswerth, diese Untersuchungen über die Gefrierpunkte binärer Gemenge in etwas grösserem

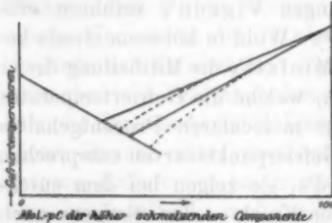
1) Léo Vignon, Compt. rend. **113**, p. 133—136, 471—473. 1891.
Point de fusion de certains systèmes binaires organiques.

2) A. Miolati, Ueber Schmelzpunkte von Gemengen, Ztschr. f. phys. Ch. **9**, p. 649—655. 1892.

3) H. Salkowski, Ueber den Schmelzpunkt und die Trennung von Gemischen der Phenylessigsäure und Hydrozimmtsäure. Chem. Ber. **18**, p. 321—326. 1885.

Umfange aufzunehmen und mit möglichster Sorgfalt durchzuführen, einmal, um den Sinn der Abweichungen von dem Raoult'schen Gesetz festzustellen, wie sie bei grösseren Concentrationen beobachtet werden, und diese Abweichungen unter sich auf etwa vorhandene Uebereinstimmungen zu vergleichen; und ferner, um in einer grösseren Zahl von Fällen die charakteristischen Daten — Gefrierpunkt und Zusammensetzung — eutektischer Gemenge zu ermitteln, welche Aufgabe allerdings dem Wesen der Sache nach bereits in der erstgenannten enthalten ist.

In Bezug auf diesen zweiten Punkt hat Miolati auf Grund seiner drei Curven angegeben, dass der molekulare Procentgehalt des eutektischen Gemenges an der höher schmelzenden Componente um so grösser ist, je niedriger deren Schmelz-



punkt liegt, und dass bei ungefähr gleichen Schmelzpunkten der Componenten auch der Gehalt des Gemenges an der einen und der anderen Componente in Molecularprozenten ungefähr der gleiche ist. Dass diese Angabe — selbst bei unbeschränkter Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes — nur auf ungefähre Richtigkeit Anspruch machen kann, leuchtet ein; denn sie lässt die Grösse der molekularen Depression des Gefrierpunktes, welche ja doch von Substanz zu Substanz variiert, ganz ausser Betracht. Mit derselben Substanz von tieferem Schmelzpunkt gemischt wird ein Körper von grösserer Moleculardepression ceteris paribus ein eutektisches Gemenge von tieferem Gefrierpunkt bewirken als ein Körper mit kleinerer Moleculardepression (vgl. Figur). Gleichzeitig wird der Gehalt des eutektischen Gemenges an Molekülen der höher schmelzenden Componente ein grösserer sein.

Aber auch diese Ueberlegung wird hinfällig, wenn das Raoult'sche Gesetz zu gelten aufhört, oder wenigstens dann, wenn die bei stärkeren Concentrationen auftretenden Abweichungen von diesem Gesetz nicht bei beiden Substanzen den gleichen Charakter zeigen; sie bleibt noch gültig, wenn diese Abweichungen bei beiden Körpern denselben Gesetzen folgen.

Apparat. Beobachtungsmethode.

Zur Bestimmung der Gefriertemperaturen diente der Beckmann'sche Apparat. Die drei hauptsächlich zur Verwendung gekommenen Einschlussthermometer aus Jenaer Normalthermometerglas 16^{III} waren in $\frac{1}{10}^{\circ}$ getheilt, so dass Hundertstel-Grade geschätzt werden konnten, besassen beide Fundamentalpunkte, und umfassten ein zu Messungen bestimmtes Intervall von bez. -31° bis $+2^{\circ}$, -4° bis $+54^{\circ}$, 45° bis $103,5^{\circ}$. Das Quecksilbergefäß war cylindrisch und ziemlich gestreckt, um das Thermometer geeignet zu machen, den Temperaturänderungen der Umgebung möglichst schnell zu folgen. Vor Herstellung der Theilung waren die Thermometer längere Zeit (ungefähr 48 Stunden) auf höherer Temperatur (etwa 320°) erhalten worden, um späteres Ansteigen des Eispunktes möglichst einzuschränken. Die von der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Abständen von ungefähr 10° vorgenommene Prüfung der Thermometer ergab nur sehr geringe Abweichungen vom Gasthermometer, keine über $0,03^{\circ}$; oberhalb -15° belief sich der Maximalwerth dieser Correction sogar nur auf $0,02^{\circ}$. Die wegen des herausragenden Fadens anzubringende Correction wurde mit Hülfe von dünnen Fadenthermometern ermittelt. Auch diese Thermometer waren von der Reichsanstalt geprüft.

In einigen Fällen wurde bei wenig concentrirten Lösungen noch ein direct in $\frac{1}{100}^{\circ}$ getheiltes Beckmann'sches Thermometer zur genaueren Messung der Gefrierpunktserniedrigungen herangezogen, dessen Gradwerth bei verschiedenen Temperaturen gleichfalls von der physikalisch-technischen Reichsanstalt festgestellt war; die mit diesem Thermometer bestimmten Gefriertemperaturen sind in den Tabellen durch einen Stern (*) gekennzeichnet.

Die Chemikalien wurden von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, in möglichster Reinheit bezogen, und zum grossen Theile zwecks weiterer Rectificirung vor ihrer Verwendung noch einmaliger oder wiederholter Umkristallisation unterworfen.

Die Concentration der Lösungen wurde stets auf synthetischem Wege ermittelt, indem gewogene Mengen beider Componenten in dem Gefiergefäße des Apparates selbst zur Vermischung gebracht wurden. Durch Verdunstung der Sub-

stanzen entstehende Fehler in der Angabe der Concentration wurden durch möglichst sorgfältige Verhinderung der Ursache und durch schnelles Operiren auf ein thunlichst geringes Maass zurückgeführt. Die möglichen Fehler in der Bestimmung der Concentration verschwinden übrigens vollständig gegen die Unsicherheit in den Bestimmungen der Gefriertemperatur — wenigstens soweit es sich nicht um gar zu verdünnte Lösungen leicht flüchtiger Sustanzen handelt. Sämmtliche Gewichte, zu deren Feststellung eine gute, für chemische Analysen gebaute Wage diente, wurden relativ auf den leeren Raum reducirt.

Bei der *Bestimmung der Gefriertemperaturen* wurde nun folgendermaassen verfahren. War die Lösung nur wenig concentrirt, so wurde die infolge der Ueberkühlung entstandene reichliche Krystallabscheidung durch vorsichtiges Aufthauen auf einige wenige Krystalle reducirt, darauf die Lösung von neuem abgekühlt, und der stationäre Stand des Thermometers abgelesen. Durch die übrig gebliebenen Krystalle war die Ueberkühlung der Lösung nach Möglichkeit vermieden; andererseits war die Menge dieser Krystalle so gering, dass sie die Concentration der Lösung nicht merklich ändern konnte. Die Temperatur des durch den Luftmantel von der Lösung getrennten Kühlbades wurde so regulirt, dass sie nur wenig tiefer lag als die Gefriertemperatur der Lösung, um Ueberkühlung möglichst auszuschliessen. Dass die Flüssigkeit durch den Rührer in Bewegung gehalten wurde, ist selbstverständlich.

Diese Methode, welche bei wenig concentrirten Lösungen durchaus brauchbare Resultate gibt, versagt bei Lösungen stärkerer Concentration. Ein stationärer Stand des Thermometers darf hier nicht mehr zur Messung benutzt werden, da er aus früher erörterten Gründen den Gefrierpunkt einer concentrirteren Lösung darstellt, also zu tief ist. Die Menge fester Substanz, deren Krystallisationswärme die Temperatur des Gemenges einige Zeit zu einer constanten macht, ist eben jetzt nicht mehr zu vernachlässigen gegen die in der Lösung zurückgebliebene Menge derselben Substanz.

Hier bleibt nichts anderes übrig, als die Temperatur zu beobachten, bei welcher die Lösung im Gleichgewicht sich befindet mit einigen wenigen Krystallen, die man beim vorsichtigen Aufthauen der anfänglichen, beträchtlichen Krystall-

abscheidung übrig gelassen hat. Die Temperatur des Kühl-bades wurde hier noch sorgfältiger der Gefriertemperatur der Lösung angepasst, dergestalt, dass eine Abkühlung der Lösung um $0,5^{\circ}$ erst nach 10 Minuten oder darüber eintrat. Bei den zur Erzeugung hinreichend tiefer Temperaturen nothwendigen Kältemischungen machte es Schwierigkeiten, die Temperatur des Kühl-bades genügend lange auf einem von der Gefriertemperatur der Lösung nur wenig differirenden Stande zu erhalten; in diesem Falle wurden erheblich tiefere Kühltemperaturen angewendet, und die langsame und gleichmässige Abkühlung der Lösung durch einen hinreichend weiten Luftmantel gesichert. Auf diese Weise gelang es die Gefriertemperaturen auch der concentrirtesten Lösungen (mit 80 Molecularproc. gelöster Substanz und darüber) mit einem einigermaassen befriedigenden Grade der Genauigkeit zu bestimmen; selbst bei den concentrirtesten Lösungen dürfte, wie allerdings nur geschätzt werden kann, die Unsicherheit in den Gefrierpunktsbestimmungen $\frac{1}{4}^{\circ}$ nicht übersteigen. Diese Zahl erscheint an sich nicht klein; im Vergleich mit einer zugehörigen Gefrierpunktserniedrigung von etwa 75° darf sie aber wohl als ziemlich gering bezeichnet werden.

Für die Gemenge mit Menthol, soweit diese Menthol auskrystallisiren, muss allerdings zum Theil eine grössere Unsicherheit der Gefriertemperatur als die angegebene zugestanden werden. Schon reines, ungemischtes Menthol zeigt einen bei weitem nicht so gut definierten Gefrierpunkt wie z. B. Benzol oder Aethylenbromid, erreicht auch den stationären Werth erst nach verhältnissmässig langer Zeit, und die Unsicherheit in der Gefrierpunktsbestimmung wächst natürlich noch mit dem Zusatz fremder Substanzen.

Beobachtungsresultate. Besprechung derselben.

Zur Untersuchung gelangten folgende Combinationen: Benzol—Nitrobenzol, Benzol—Aethylenbromid, Benzol—Diphenylamin, Benzol—Essigsäure, Benzol—Phenol, Benzol—Menthол, Nitrobenzol—Aethylenbromid, Nitrobenzol—Essigsäure, Nitrobenzol—Phenol, Nitrobenzol—Menthол, Aethylenbromid—Diphenylamin, Aethylenbromid—Naphtalin, Aethylenbromid—Essigsäure, Aethylenbromid—Phenol, Aethylenbromid—Menthол.

Die Beobachtungsresultate sind in den beigefügten Tabellen niedergelegt.

Benzol—Nitrobenzol.

Molecularprocente		Gefrierp. Ausscheidg. v.		$T - t$	$T - t'$
C_6H_6	$C_6H_5(NO_2)$	Benzol	Nitrobenzol	$\frac{T - t}{p'}$	$\frac{T - t'}{p}$
p	p'	t	t'		
100	0	$T = 5,30$		(0,68 norm.)	
99,238	0,767	4,79		0,67	
98,27	1,73	4,18		0,65	
96,34	3,66	2,99		0,63	
93,99	6,01	+ 1,61		0,61	
91,10	8,90	- 0,07		0,60	
86,53	13,47	- 2,68		0,59	
82,28	17,72	- 5,06		0,58	
75,99	24,01	- 8,78		0,59	
70,14	29,86	- 12,97		0,59	
65,72	34,28	- 15,15		0,60	
59,92	40,08	- 18,9		0,60	
51,8	48,7	- 24,58		0,61	0,59
49,97	50,08		- 23,7		0,59
47,08	52,92		- 21,7		0,58
44,74	55,26		- 20,1		0,57
37,76	62,24		- 15,8		0,57
31,25	68,75		- 12,01		0,56
25,83	74,67		- 8,70		0,56
16,84	83,66		- 3,57		0,56
7,14	92,86		+ 1,48		0,57
1,70	98,80		4,59		0,57
0	100		$T' = 5,56$		(0,57 norm.)

Benzol—Aethylenbromid.

C_6H_6	$CH_2Br \cdot CH_2Br$	Benzol	Aethylenb.	$T - t$	$T - t'$
p	p'	t	t'	$\frac{T - t}{p'}$	$\frac{T - t'}{p}$
100	0	$T = 5,32$		(0,68 norm.)	
98,89	1,11	4,57		0,68	
95,30	4,70	+ 2,18		0,67	
84,58	15,42	- 4,95		0,67	
73,29	26,71	- 12,93		0,68	
62,79	37,21	- 20,7		0,70	
54,87	45,18	- 26,9		0,71	
53,92	46,08	- 27,57		0,71	0,69
52,69	47,31		- 26,8		0,69
38,79	61,21		- 15,73		0,66
34,10	65,90		- 12,31		0,65
24,56	75,44		- 5,76		0,63
12,93	87,07		+ 1,67		0,62
4,85	95,15		6,71		0,62
1,23	98,77		8,93		0,63
0	100		$T' = 9,70$		(0,68 norm.)

Nitrobenzol-Aethylenbromid.

Molecularprocente	Gefrierp. Ausscheid. v.			$T - t$	$T' - t'$
$C_6H_5(NO_2)_p$	$CH_2Br \cdot CH_2Br$	Nitrobenzol t	Aethylenb. t'	$\frac{T - t}{p'}$	$\frac{T' - t'}{p}$
100	0	$T = 5,54$		(0,57 norm.)	
98,824	1,176	4,87		0,57	
96,185	3,815	3,39		0,56	
91,24	8,76	+ 0,76		0,55	
88,34	16,66	- 8,57		0,55	
76,08	23,92	- 7,50		0,55	
66,57	33,43	- 12,81		0,55	
60,50	39,50	- 16,35		0,55	
52,0	48,0	- 21,46			
50,06	49,94	- 22,5	- 20,0	0,56	0,59
49,15	50,85		- 19,2		0,59
46,36	53,64		- 17,2		0,58
40,36	59,64		- 13,8		0,57
,59	31,84	68,16	- 8,06		0,56
,59	19,25	80,75	- 1,07		0,56
,57	9,60	90,40	+ 4,15		0,58
,57	4,95	95,05	6,76		0,60
,56	0,726	99,274	9,27		0,61
,56	0	100		$T' = 9,71$	(0,63 norm.)

Benzol-Diphenylamin.

$C_6H_6_p$	$(C_6H_5)_2NH_{p'}$	Benzol t	Diphenyl- amin t'	$T - t$	$T' - t'$
				$\frac{T - t}{p'}$	$\frac{T' - t'}{p}$
100	0	$T = 5,34$		(0,68 norm.)	
98,95	1,05	4,72		0,59	
96,75	3,25	3,43		0,59	
92,10	7,90	+ 0,79		0,58	
84,35	15,65	- 3,70		0,58	
78,9	21,1	- 6,85			
77,51	22,49	- 7,7		0,58	
74,44	25,56		- 1,0		0,72
69,23	30,77		+ 4,9		0,69
60,70	39,30		13,5		0,65
,69	50,83	49,17	22,0		0,61
,69	41,43	58,57	29,1		0,57
,66	30,37	69,63	36,4		0,54
,65	15,28	84,72	45,11		0,51
,63	0	100		$T' = 52,88$	(0,50 norm.)

Aethylenbromid—Diphenylamin.

Molecularprocente	Gefrierp. Ausscheid. v.		$T - t$	$T' - t'$
$C_2H_4Br_2$ p	$(C_6H_5)_2NH$ p'	Aethylen- bromid t	Diphenyl- amin t'	$\frac{p'}{p}$
100	0	$T = 9,73$		(0,63 norm.)
99,488	0,562	9,38		0,63
97,71	2,29	8,26		0,64
95,28	4,72	6,75		0,68
90,48	9,52	+ 3,81		0,62
88,90	16,10	- 0,28		0,62
79,50	20,50	- 3,0		0,62
75,6	24,4	- 5,32		
74,88	25,12	- 5,9	- 3,7	0,62
72,53	27,47		- 0,4	0,73
66,37	33,63		+ 7,1	0,69
56,36	43,64		17,0	0,64
40,74	59,26		29,4	0,58
31,14	68,86		35,7	0,55
18,29	81,71		43,42	0,52
3,22	96,78		51,30	0,50
0	100		$T' = 52,90$	(0,50 norm.)

Aethylenbromid—Naphtalin.

$C_2H_4Br_2$ p	$C_{10}H_8$ p'	Aethylen- bromid t	Naphtalin t'	$T - t$	$T' - t'$
				$\frac{p'}{p}$	$\frac{p}{p}$
100	0	$T = 9,71$		(0,63 norm.)	
99,296	0,704	9,24		0,67	
97,24	2,76	7,93		0,64	
94,40	5,60	6,20		0,63	
88,11	11,89	2,35		0,62	
85,61	14,39	0,70		0,63	
84,9	15,1	0,24			
83,11	16,89		4,0		0,91
75,86	24,14		16,6		0,88
65,82	34,18		29,5		0,77
55,12	44,88		40,5		0,71
41,92	58,08		51,9		0,67
32,17	67,83		59,5		0,68
24,19	75,81		64,92		0,62
16,54	84,46		70,64		0,59
4,51	95,49		77,34		0,56
0	100		$T' = 79,87$		(0,55 norm.)

Benzol-Essigsäure. I.

Molecularprocente		Gefrierp. Ausscheid.v.		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
C ₆ H ₆ <i>p</i>	CH ₃ .CO.OH <i>p'</i>	Benzol <i>t</i>	Essigsäure <i>t'</i>		
100	0	$T = 5,30$		(0,68 norm.)	
98,51	1,49	4,80		0,34	
95,61	4,39	3,85		0,33	
88,61	11,39	+ 1,62		0,32	
77,80	22,70	- 1,91		0,32	
71,23	28,77	- 3,89		0,32	
64,26	35,74	- 6,26		0,32	
59,78	40,22	- 7,85		0,33	
57,6	42,4	- 8,60			
53,52	46,48	- 10,11	- 6,7	0,33	0,41
50,49	49,51	- 11,35	- 5,5	0,34	0,41
48,45	51,55		- 4,7		0,42
33,85	66,15		+ 0,65		0,44
23,66	76,34		4,37		0,47
14,38	85,62		8,12		0,51
6,80	93,20		11,69		0,55
1,93	98,07		14,29		0,58
0,671	99,329		15,00		0,61
0	100		$T' = 15,41$		(0,65 norm.)

Nitrobenzol-Essigsäure. I.

C ₆ H ₅ (NO) ₂ <i>p</i>	CH ₃ .CO.OH <i>p'</i>	Nitrobenzol <i>t</i>	Essigsäure <i>t'</i>	$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
100	0	$T = 5,50$		(0,57 norm.)	
98,73	1,27	5,10		0,31	
95,88	4,12	4,28		0,30	
89,75	10,25	+ 2,53		0,29	
77,22	22,78	- 1,2		0,29	
68,92	31,08	- 3,75		0,30	
62,98	37,62	- 5,85		0,30	
56,54	43,46	- 7,8		0,31	
55,3	44,7	- 8,25			
54,16	45,84	- 8,63	- 7,6	0,31	0,42
50,64	49,36	- 10,0	- 5,8	0,31	0,42
45,76	54,24		- 3,7		0,42
32,93	67,07		+ 1,3		0,43
21,95	78,05		5,35		0,46
16,10	88,90		7,59		0,48
8,09	91,91		11,09		0,53
3,01	96,99		13,60		0,59
1,18	98,82		14,62		0,65
0,428	99,572		15,105		0,66
0	100		$T' = 15,89$		(0,65 norm.)

Aethylbromid-Essigsäure. I.

Molecularprocente		Gefrierp. Ausscheid. v.		$T - t$	$T' - t'$
$C_2H_4Br_2$	$CH_3CO.OH$	Aethylbromid t	Essigsäure t'	$\frac{p'}{p}$	$\frac{T'}{p}$
100	0	$T = 9,69$			
99,066	0,934	9,39		0,32	
96,93	3,67	8,54		0,31	
88,40	11,60	6,30		0,29	
85,13	14,87	5,41		0,29	
76,25	23,75	3,11		0,28	
70,02	29,98	1,69		0,27	
63,52	36,48	+ 0,08		0,26	
57,55	42,45	- 1,45		0,26	
52,9	47,1	- 2,76			
52,70	47,30	- 2,79		0,26	
51,28	48,72	- 3,13	- 2,4	0,26	0,35
49,29	50,71	- 3,68	- 1,9	0,26	0,35
46,03	53,97		- 1,0		0,36
39,15	60,85		+ 0,9		0,37
29,99	70,01		3,40		0,40
23,75	76,25		5,29		0,43
18,78	81,22		6,95		0,45
14,16	85,84		8,59		0,48
9,53	90,47		10,51		0,52
4,51	95,49		12,92		0,56
2,70	97,30		13,91		0,57
0,849	99,151		14,98		0,60
0,297	99,708		15,26		0,61
0	100		$T' = 15,44$		(0,65 norm.)

Benzol-Essigsäure. II.

C_6H_6	$[C_2H_4O_2]_n$	Benzol t	Essigsäure t'	$T - t$	$T' - t'$
p	p'			$\frac{p'}{p}$	$\frac{T'}{p}$
100	0	$T = 5,30$			
99,249	0,751	4,80		0,67	
97,75	2,25	3,85		0,64	
93,96	6,04	+ 1,62		0,61	
87,20	12,80	- 1,91		0,56	
83,20	16,80	- 3,89		0,55	
78,24	21,76	- 6,26		0,53	
74,88	25,17	- 7,85		0,52	
73,0	27,0	- 8,60			
69,78	30,27	- 10,11	- 6,7	0,51	0,32
67,10	32,90	- 11,35	- 5,5	0,51	0,31
65,28	34,72		- 4,7		0,31
50,58	49,42		+ 0,65		0,29
38,27	61,78		4,37		0,29
25,14	74,86		8,12		0,29
12,73	87,27		11,69		0,29
8,79	96,21		14,28		0,30
1,38	98,67		15,00		0,31
0	100		$T' = 15,41$		(0,325 norm.)

Nitrobenzol-Essigsäure. II.

Molecularprocente		Gefrierp. Ausscheid. v.	$T - t$	$T' - t'$
$C_6H_5(NO_2)_p$	$[C_2H_4O_2]_p$	Nitrobenzol t	Essigsäure t'	$\frac{p'}{p}$
100	0	$T = 5,50$		(0,57 norm.)
99,861	0,639	5,10		0,63
97,89	2,11	4,28		0,58
94,60	5,40	+ 2,53		0,55
87,15	12,85	- 1,2		0,52
81,60	18,40	- 3,75		0,50
76,88	28,17	- 5,85		0,49
72,23	27,77	- 7,8		0,48
71,1	28,9	- 8,25		
70,26	29,74	- 8,63	- 7,6	0,48
67,23	32,77	- 10,0	- 5,8	0,47
62,79	37,21		- 3,7	0,30
49,55	50,45		+ 1,3	0,28
36,00	64,00		5,85	0,28
27,73	72,27		7,59	0,28
14,96	85,04		11,09	0,29
5,84	94,16		13,60	0,31
2,33	97,67		14,62	0,33
0,853	99,147		15,105	0,33
0	100		$T' = 15,39$	(0,325 norm.)

Aethylenbromid-Essigsäure. II.

Molecularprocente		Aethylenbromid t	Essigsäure t'	$T - t$	$T' - t'$
$C_2H_4Br_2$ p	$[C_2H_4O_2]_p$			$\frac{p'}{p}$	$\frac{p}{p}$
100	0	$T = 9,69$		(0,63 norm.)	
99,531	0,469	9,39		0,64	
98,13	1,87	8,54		0,61	
98,85	6,15	6,30		0,55	
91,97	8,03	5,41		0,53	
86,53	13,47	3,11		0,49	
82,36	17,64	1,69		0,45	
77,69	22,31	+ 0,08		0,43	
78,06	26,94	- 1,45		0,41	
69,2	30,8	- 2,76			
69,02	30,98	- 2,79		0,40	
67,79	32,21	- 3,13	- 2,4	0,40	0,26
66,08	33,97	- 3,68	- 1,9	0,39	0,26
63,04	36,96		- 1,0		0,26
56,27	43,73		+ 0,9		0,26
46,14	53,86		3,40		0,26
38,39	61,61		5,29		0,26
31,63	68,37		6,95		0,27
24,81	75,19		8,59		0,28
17,40	82,60		10,51		0,28
8,63	91,37		12,92		0,29
5,25	94,75		13,91		0,29
1,684	98,316		14,93		0,30
0,591	99,409		15,26		0,30
0	100		$T' = 15,44$	(0,325 norm.)	

Benzol-Phenol. I.

Molecularprocente		Gefrierp. Ausscheid.v.		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
C ₆ H ₆ <i>p</i>	C ₆ H ₅ (OH) <i>p'</i>	Benzol <i>t</i>	Phenol <i>t'</i>		
100	0	<i>T</i> = 5,345		(0,68 norm.)	
99,759	0,241	* 5,242		0,43	
99,499	0,501	* 5,143		0,40	
98,427	1,573	4,785		0,36	
95,061	4,939	3,692		0,33	
87,75	12,25	+ * 1,715		0,30	
77,95	22,05	- 0,72		0,28	
68,42	31,58	- 3,98		0,28	
66,11	33,89	- 4,05		0,28	
65,2	34,8	- 4,86			
63,96	36,04	- 4,74	- 3,6	0,28	0,67
61,56	38,44		- 1,9		0,67
50,67	49,33		+ 5,6		0,67
44,90	55,10		9,5		0,67
38,86	61,14		13,6		0,67
28,94	71,06		20,15		0,67
17,90	82,10		27,3		0,69
6,28	98,77		35,22		0,70
1,079	98,921		38,79		0,72
0	100		<i>T'</i> = 39,57		(0,80 norm.)

Aethylenbromid-Phenol. I.

C ₂ H ₄ Br ₂ <i>p</i>	C ₆ H ₅ (OH) <i>p</i>	Aethylen- bromid <i>t</i>	Phenol <i>t'</i>	$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
100	0	<i>T</i> = 9,625		(0,68 norm.)	
98,361	1,639	8,71		0,56	
95,675	4,325	7,41		0,51	
89,79	10,21	5,28		0,48	
80,07	19,93	2,60		0,35	
72,73	27,27	+ 0,72		0,33	
68,15	31,85	- 0,40		0,31	
63,83	36,17	- 1,51		0,31	
63,0	37,0	- 1,70			
62,10	37,90		- 1,1		0,65
55,28	44,72		+ 3,25		0,66
43,53	56,47		10,3		0,67
38,71	61,29		13,3		0,68
33,28	66,72		16,64		0,69
27,10	72,90		20,50		0,70
23,12	76,88		23,29		0,70
15,68	84,37		28,45		0,71
6,41	93,59		34,99		0,71
3,27	96,73		37,12		0,74
0,510	99,940		39,18		0,80
0	100		<i>T'</i> = 39,54		(0,80 norm.)

Benzol—Phenol. II.

Molecularprocente		Gefrierp. Ausscheid. v.		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
C ₆ H ₆ <i>p</i>	[C ₆ H ₅ .OH] ₂ <i>p'</i>	Benzol <i>t</i>	Phenol <i>t'</i>		
100	0	$T = 5,845$		(0,68 norm.)	
99,879	0,121	* 5,242		0,85	
99,749	0,251	* 5,143		0,80	
99,207	0,793	4,785		0,72	
97,47	2,53	3,692		0,65	
98,47	6,53	+ 1,715		0,56	
87,61	12,39	- 0,72		0,49	
81,25	18,75	- 3,38		0,47	
79,60	20,40	- 4,05		0,47	
78,9	21,1	- 4,36		,	
78,02	21,98	- 4,74	- 3,6	0,46	0,55
76,20	23,80		- 1,9	,	0,54
67,26	32,74		+ 5,6		0,51
61,97	38,03		9,5		0,49
55,97	44,03		18,6		0,46
44,89	55,11		20,15		0,43
30,87	69,63		27,3		0,40
11,73	88,27		35,22		0,37
2,14	97,86		38,79		0,36
0	100		$T' = 39,57$		(0,40 norm.)

Aethylenbromid—Phenol. II.

CH ₂ Br . CH ₂ Br		[C ₆ H ₅ (OH)] ₂	Aethylenbromid <i>t</i>	Phenol <i>t'</i>	$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t}{p}$
<i>p</i>	<i>p</i>					
100	0	$T = 9,625$		(0,63 norm.)		
99,174	0,826		8,71		1,11	
97,79	2,21		7,41		1,00	
94,62	5,38		5,28		0,81	
88,93	11,07		2,60		0,68	
84,21	15,79		+ 0,72		0,56	
81,06	18,94		- 0,40		0,53	
77,92	22,08		- 1,51		0,50	
77,3	22,7		- 1,70			
76,62	23,38			- 1,1		0,53
71,20	28,80			+ 3,25		0,51
60,65	39,35			10,3		0,48
55,81	44,19			13,3		0,47
49,94	50,06			16,64		0,46
42,64	57,36			20,50		0,45
37,55	62,45			23,29		0,43
27,04	72,96			28,45		0,41
12,05	87,95			34,99		0,38
6,83	93,67			37,12		0,38
1,014	98,986			39,18		0,40
0	100			$T' = 39,54$		(0,40 norm.)

Nitrobenzol—Phenol.

Molecularprocente		Gefrierpunkt		$T - t$	$T' - t'$
$C_6H_5 \cdot NO_2$	$C_6H_5 \cdot OH$	t	t'	$\frac{T - t}{p'}$	$\frac{T' - t'}{p}$
100	0	$T = 5,520$		0,57 (norm.)	
99,488	0,512	* 5,227		0,57	
97,528	2,472	4,255		0,51	
94,16	5,84	+ 2,65		0,48	
87,56	12,44	- 0,70		0,50	
75,18	24,82	- 6,8		0,50	
65,90	34,10	- 11,6		0,50	
58,78	41,22	- 15,5		0,51	
57,0	48,0	- 16,55			
56,40	48,60		- 15,8		0,98
49,77	50,23		- 7,4		0,94
40,86	59,14		+ 2,7		0,90
38,87	66,18		10,25		0,87
25,47	74,53		19,0		0,81
19,54	80,46		24,2		0,79
14,00	86,00		28,8		0,77
4,410	95,590		36,26		0,75
0,887	99,313		39,09		0,73
0	100	$T' = 39,59$		(0,80 norm.)	

Benzol—Menthol.

C_6H_6	$C_{10}H_{19}(OH)$	Benzol	Menthol	$T - t$	$T' - t'$
p	p'	t	t'	$\frac{T - t}{p'}$	$\frac{T' - t'}{p}$
100	0	$T = 5,340$		(0,68 norm.)	
99,986	0,014	* 5,331		0,6 bis 0,7	
99,916	0,084	* 5,284		0,67	
99,507	0,493	* 5,016		0,66	
98,590	1,410	* 4,514		0,59	
97,840	2,160	4,19		0,53	
95,534	4,466	3,395		0,44	
95,383	4,617	3,32		0,44	
92,216	7,784	2,42		0,38	
89,51	10,49	1,79		0,34	
88,65	11,35	1,61		0,33	
83,44	16,56	+ 0,37		0,30	
81,16	18,84	- 0,28		0,30	
71,17	28,83	- 3,00		0,29	
70,0	30,0	- 3,40			
68,66	31,84	- 3,62		0,29	
62,17	37,88		0,0		0,67
58,62	46,38		5,4		0,68
46,99	58,01		9,9		0,68
39,16	60,84		15,25		0,68
34,99	65,01		18,1		0,68
25,66	74,84		24,7		0,67
18,28	81,72		29,7		0,67
8,866	91,184		35,9		0,68
4,628	95,372		38,55		0,72
0	100	$T' = 41,9$		(0,76 norm.?)	

Nitrobenzol—Menthol.

Molecularprocente		Gefrierp. Ausscheid. v.		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
$C_6H_5(NO_2)$ <i>p</i>	$C_{10}H_{19}(OH)$ <i>p'</i>	Nitrobenzol <i>t</i>	Menthol <i>t'</i>		
100	0	$T = 5,55$		(0,57 norm.)	
97,78	2,22	4,41		0,51	
94,93	5,07	3,81		0,44	
93,2	8,8	2,8			
92,90	7,10	2,70	4,03	0,40	0,41
92,23	7,77		6,04		0,39
88,66	11,34		11,21		0,35
85,05	14,95		14,70		0,32
80,66	19,34		17,80		0,30
76,21	23,79		20,12		0,29
69,97	30,03		22,19		0,28
64,48	35,52		23,67		0,28
61,81	38,19		24,31		0,28
56,60	43,40		25,25		0,29
50,09	49,91		26,38		0,31
38,77	61,28		28,81		0,35
29,94	70,06		30,21		0,39
26,10	73,90		31,15		0,41
17,48	82,52		33,43		0,48
9,95	90,05		36,46		0,55
3,87	96,13		39,41		0,64
0	100		$T = 41,89$		(0,76 norm.?)

Aethylenbromid—Menthol.

$C_2H_4Br_2$ <i>p</i>	$C_{10}H_{19}(OH)$ <i>p'</i>	Aethylenb. <i>t</i>	Menthol <i>t'</i>	$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
100	0	$T = 9,61$		(0,63 norm.)	
99,069	0,931	9,105		0,54	
98,34	1,66	8,71		0,54	
95,72	4,28	7,58		0,47	
91,20	8,80	6,29		0,38	
87,30	12,70	5,55		0,32	
86,3	13,7	5,40			
84,53	15,47	5,15	6,4	0,29	0,41
79,82	20,18	3,90	8,8		0,41
72,64	27,36		11,8	0,21	0,40
61,67	38,33		14,8		0,43
51,61	48,39		17,5		0,46
34,36	65,64		24,1		0,50
24,09	75,91		28,7		0,52
21,60	78,40		29,9		0,52
9,40	90,60		36,1		0,54
0	100		$T = 41,2$		(0,76 norm.?)

Zur besseren Uebersicht und zur bequemeren Interpolation sind die Resultate auch graphisch dargestellt worden; Abscisse ist der molekulare Procentgehalt, Ordinate der Gefrierpunkt (vgl. Tafel IV).

Zu den Tabellen ist folgendes zu bemerken. In der ersten Column sind die Molecularprocente¹⁾ angegeben, d. h. die Anzahl der Moleküle der einen oder der anderen Componente in hundert Molekülen des Gemisches; p bezieht sich dabei auf die niedriger, p' auf die höher schmelzende Componente. Die zweite Column enthält die beobachteten Gefrierpunkte. Die Gefrierpunkte t gehören dem Curvenzweig an, welcher von dem Gefrierpunkt T der niedriger schmelzenden Componente ausgeht; die Gefriertemperaturen t' stehen in derselben Beziehung zu der Gefriertemperatur T' der höher schmelzenden Componente. In der dritten Column findet man die Werthe der Quotienten $T - t/p'$ bez. $T' - t'/p$, welche im folgenden immer als Moleculardepressionen bezeichnet werden; für $p' = 1$ bez. $p = 1$ ergeben sie diejenige Gefrierpunktterniedrigung des Lösungsmittels, welche entsteht, wenn von je 100 Molekülen des letzteren ein Molekül durch ein fremdes ersetzt wird.

Wir gehen jetzt zur Besprechung der verschiedenen Combinationen über. Betrachten wir zunächst die *Gemenge derjenigen Substanzen, welche keine Hydroxylgruppe OH oder Carboxylgruppe CO.OH enthalten*, so sind dies:

Benzol—Diphenylamin	Aethylenbromid—Naphthalin
Benzol—Aethylenbromid	Aethylenbromid—Diphenylamin
Benzol—Nitrobenzol	Aethylenbromid—Nitrobenzol.

Diese Gemenge zeigen in dem Charakter der Gefrierpunktcurven angenäherte Uebereinstimmung (Fig. 1 und Fig. 2). Die Moleculardepression ist bei verdünnten Lösungen im allgemeinen die normale, und ändert sich bei zunehmender Concentration zunächst nur wenig. Nur Diphenylamin, in Benzol gelöst, liefert eine etwas zu kleine Moleculardepression des Lösungsmittels, 0,59 statt 0,68 normal.

Untersucht man bei diesen Gemengen das Verhalten der Moleculardepression zur Concentration, so findet man, dass die

1) Hinsichtlich der benutzten Substanzmengen ist zu verweisen auf meine Inaugural-Dissertation, Berlin 1894.

Gefrierpunktserniedrigung der niedriger schmelzenden Componente zunächst die Tendenz zeigt, etwas langsamer zu wachsen als die Concentration, wenn wir unter letzterer den molecularen Procentgehalt des gelösten Stoffes verstehen: die Moleculardepression nimmt ab. Liegt der Gefrierpunkt der anderen Componente nicht viel höher, so ist auch bei dieser das gleiche zu constatiren.

Diese Abnahme der Moleculardepression, die zumeist ziemlich gering ist, erreicht in einigen Fällen erheblichere Werthe; so sinkt die Moleculardepression von Benzol durch Nitrobenzol vom Werthe 0,67 (normal ist 0,68) bis auf 0,58, und die von Aethylenbromid durch Nitrobenzol von 0,61 (normaler Werth 0,63) bis auf 0,56.

Auf diese Abnahme folgt dann eine Zunahme der Moleculardepression, durch welche in mehreren Fällen der Anfangswert wieder erreicht oder sogar überschritten wird. F. M. Raoult¹⁾ hat bei wässrigen Rohrzuckerlösungen ein gleiches Verhalten beobachtet.

Liegt der Gefrierpunkt der höher schmelzenden Componente erheblich über dem Gefrierpunkte der anderen, so ist bei jener eine derartige Erscheinung nicht zu constatiren, sondern die Moleculardepression nimmt, soweit die Beobachtungen erkennen lassen, von Anfang an zu. Die Gefrierpunktskurven sind somit in diesem Falle concav nach unten, während sie im ersten Falle ansangs schwach convex verlaufen. Es scheint also hiernach auf den Gefrierpunkt nicht ganz verdünnter Lösungen die Gefriertemperatur des gelösten Stoffes nicht ohne einen Einfluss zu sein.

Wir wenden uns jetzt den *Gemengen mit Essigsäure* zu (Fig. 3), den Combinationen

Benzol—Essigsäure, Nitrobenzol—Essigsäure,
Aethylenbromid—Essigsäure.

Es ist bekannt, dass die Essigsäure — wie anscheinend alle carboxylhaltigen Verbindungen — die deutlich ausgesprochene Neigung zeigt, Doppelmoleküle zu bilden. Schon

1) F. M. Raoult, Ztschr. f. phys. Ch. 9. p. 343—346. 1892.

die Dampfdichtebestimmungen führen auf zu grosse Werthe des Molekulargewichtes der Essigsäure, und erst bei verhältnissmässig ziemlich hohen Temperaturen (ungefähr 250°) sind nach den Beobachtungen von Cahours, Bineau, Horstmann die Doppelmoleküle als wesentlich in einfache Moleküle dissociirt anzunehmen.

Die kryoskopischen Beobachtungen lassen gleichfalls auf eine Polymerisation der Essigsäuremoleküle schliessen. In hydroxylfreien Substanzen gelöst, erweist sich die Essigsäure als unverkennbar bimolecular, wie die Beobachtungen von Raoult, Beckmann u. a. zeigen. Nach den beigefügten Tabellen wurde die durch $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$ bewirkte Moleculardepression gefunden für Benzol zu 0,34 statt 0,68 normal, für Aethylenbromid zu 0,32 statt 0,63 normal, in vollständiger Uebereinstimmung mit der doppelten Formel $(\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OH})_2$. Nitrobenzol ergab eine im Verhältniss etwas grössere Moleculardepression, 0,31 statt 0,57 normal.

Untersucht man die Depressionen, welche umgekehrt Benzol, Nitrobenzol, Aethylenbromid in Essigsäure hervorrufen, so erkennt man, dass bei Annahme der einfachen Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ die Moleculardepressionen sich bei zunehmenden Concentrationen nicht im entferntesten constant verhalten, auch nicht in verdünnten Lösungen; sie nehmen vielmehr stetig ab, für Benzol von 0,61 bei 0,7 Mol.-pC. C_6H_6 (0,65 normal) bis 0,41 bei 53,5 Mol.-pC., für Nitrobenzol von 0,66 bei 0,4 Mol.-pC. $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2$ bis 0,42 bei 54 Mol.-pC., für Aethylenbromid von 0,61 bei 0,3 Mol.-pC. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ bis 0,35 bei 51 Mol.-pC.

Rechnet man dagegen die Tabellen auf das doppelte Molekulargewicht der Essigsäure um — die so erhaltenen Tabellen sind mit II bezeichnet —, so wird die Moleculardepression merklich constanter, und gewinnt im übrigen ungefähr denselben Charakter wie bei dem zuerst besprochenen Typus von Gemengen (Benzol—Nitrobenzol u. s. w.). Es sinkt nämlich die Moleculardepression von $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$, bei Benzol von 0,31 (0,325 normal) bis auf 0,29, um dann wieder bis 0,32 zu steigen; bei Nitrobenzol sind die entsprechenden Zahlen 0,33; 0,28; 0,33; bei Aethylenbromid ist ein Minimum nicht zu constatiren, sondern die Moleculardepression sinkt hier langsam von 0,30 bis 0,26; dieser letztere Werth ist bei

ungefähr 38 Mol.-pC. $C_2H_4Br_2$ erreicht, und ändert sich nicht mehr merklich bis 69 Mol.-pC., wo dieser Curvenzweig abbricht.

Die anderen Zweige der Gefrierpunktskurven verlieren allerdings durch diese Umrechnung auf doppeltes Moleculargewicht viel von ihrem vorher angenähert linearen Charakter und werden nach unten convex; immerhin ist die Abnahme der Moleculardepression hier nicht so stark wie bei der Essigsäure, wenn diese mit dem einfachen Molekulargewicht in Rechnung gebracht wird.

Zu den Gemischen mit Essigsäure ist ferner noch folgendes zu bemerken, was namentlich die Zusammensetzung der eutektischen Gemenge angeht. Die von C. A. F. Kahlbaum in möglichst wasserfreiem Zustande bezogene Essigsäure besaß bei einem Präparat eine Gefriertemperatur von $13,2^{\circ}$, bei einem anderen eine solche von $14,0^{\circ}$. Durch drei- bis viermal vollzogenes Umkristallisiren und Abgiessen des flüssig gebliebenen Anteils wurde der Gefrierpunkt auf 15,4 bis 15,5 gehoben. Eine weitere Steigerung der Gefriertemperatur wurde nicht vorgenommen; vielmehr wurde folgender Weg eingeschlagen, um den Einfluss des Wassergehaltes und die Zusammensetzung des eutektischen Gemenges einer wasserfreien Essigsäure mit hinreichender Genauigkeit festzustellen. Es wurden neben den in dieser Arbeit angegebenen Gefrierpunktsbestimmungen von Gemengen aus Benzol und Essigsäure bez. Nitrobenzol und Essigsäure noch andere mit einer etwas wasserhaltigeren Essigsäure vorgenommen, und die so erhaltenen Gefrierpunktskurven einem Vergleich unterzogen mit den im ersten Falle gewonnenen. Dabei ergab sich, dass der Zweig, längs dessen Benzol bez. Nitrobenzol zur Ausscheidung gelangte, sicher constatirbare Unterschiede nicht aufzuweisen hatte, während die Essigsäurecurve — wenn ich mich kurz so ausdrücken darf — im Falle der weniger wasserhaltigen Essigsäure im wesentlichen um die Differenz der Anfangsgefrierpunkte als Ordinatendifferenz gehoben erschien. Dehnt man dieses Ergebniss auch auf die Combination Aethylenbromid-Essigsäure aus, und extrapoliert von $15,4^{\circ}$ auf $16,6^{\circ}$, den Gefrierpunkt der reinen Essigsäure, was wegen der Geringfügigkeit dieses Intervallus wohl kaum Bedenken unterliegen dürfte, so er-

geben sich aus den graphischen Darstellungen die Zusammensetzungen und Gefriertemperaturen der eutektischen Gemenge folgendermaassen:

Benzol—Essigsäure.

	C_6H_6	$(C_2H_4O_2)_2$
Mol.-Proc.	74,2	25,8
G.-P.		-8,1°.

Nitrobenzol—Essigsäure.

	$C_6H_5(NO_2)$	$(C_2H_4O_2)_2$
Mol.-Proc.	72,4	27,6
G.-P.		-7,7°.

Aethylenbromid—Essigsäure.

	$C_2H_4Br_2$	$(C_2H_4O_2)_2$
Mol.-Proc.	70,5	29,5
G.-P.		-2,3°.

Die Gemenge *Benzol-Phenol* und *Aethylenbromid-Phenol* (Fig. 4) bilden in gewissem Sinne eine Zwischenstufe zwischen den untersuchten Gemengen hydroxylfreier Substanzen und denjenigen einer hydroxylfreien Substanz mit einer carboxylhaltigen Substanz, der Essigsäure. Während die hydroxylfreien Substanzen keine Neigung zur Polymerisation zeigen, und bei der carboxylhaltigen Substanz diese Neigung so gross ist, dass sie, in einer Substanz der ersten Klasse gelöst, keine merkliche Dissociation der Doppelmoecüle erkennen lässt, schliesst sich das hydroxylhaltige Phenol $C_6H_5 \cdot OH$ in sehr verdünnten Lösungen, bei denen die genannten hydroxylfreien Substanzen als Lösungsmittel fungiren, einigermaassen den Substanzen des ersten Typus, in concentrirteren Lösungen dagegen der Essigsäure an; m. a. W., die Tendenz zur Bildung von Doppelmoecülen ist vorhanden, kommt aber in verdünnten Lösungen nur unvollständig zur Geltung. Es folgt dies aus dem durch Phenol beeinflussten kryoskopischen Verhalten der Lösungsmittel Benzol und Aethylenbromid. Die Moleculardepression ändert sich hier bei verdünnten Lösungen sehr stark mit der Concentration. Dies zeigen die folgenden, den Tabellen entnommenen Werthe der Moleculardepression, die unter Annahme der einfachen Formel $C_6H_5 \cdot OH$ berechnet sind.

Lösungsmittel: Benzol.

Mol.-Proc. C ₆ H ₅ . OH	0,241	0,501	1,573	4,939	12,25
Moleculardepression	0,43	0,40	0,36	0,33	0,30
(normal 0,68)					

Bei 22 Mol.-Proc. beträgt die Moleculardepression 0,28, und diesen Werth behält sie bis zum Schluss bei.

Lösungsmittel: Aethylenbromid.

Mol.-Proc. C ₆ H ₅ . OH	1,639	4,325	10,21	19,93	27,27
Moleculardepression	0,56	0,51	0,43	0,35	0,33
(normal 0,63)					

Bei 30 Mol.-Proc. ist die Moleculardepression auf 0,31 gesunken, und ändert sich von nun an nicht mehr merklich.

Hiernach ist also die Dissociation der Doppelmoleküle (C₆H₅. OH)₂ durch das chemisch verwandte Benzol C₆H₆ selbst bei verdünntesten Lösungen nur eine sehr unvollständige, und bei einer Concentration von 5 Mol.-Proc. C₆H₅. OH, also ungefähr 2,5 Mol.-Proc. (C₆H₅. OH)₂, ist sie bereits wesentlich auf Null zurückgegangen. Durch das in constitutioneller Hinsicht sehr unähnliche Aethylenbromid CH₂Br. CH₂Br dagegen werden die Doppelmoleküle sehr viel stärker dissociirt, und für unendlich verdünnte Lösungen berechnet sich durch graphische Extrapolation ein Werth der Moleculardepression, welcher von dem normalen Werthe 0,63 kaum verschieden ist, was auf einen fast vollständigen Zerfall der Doppelmoleküle hinauskommt. Mit zunehmender Concentration schliessen sich die einfachen Moleküle C₆H₅. OH zu Doppelmolekülen (C₆H₅. OH)₂ zusammen, aber erst bei 25—30 Mol.-Proc. C₆H₅. OH oder 15—18 Mol.-Proc. (C₆H₅. OH)₂ ist — unter Zugrundelegung der Gefrierpunktscurven des ersten Typus — diese Polymerisation als wesentlich vollendet anzusehen.

Was den anderen Zweig der Gefrierpunktscurve betrifft, welcher die Krystallisationstemperaturen des Phenols darstellt, so nimmt hier die Moleculardepression, wenn die Berechnung auf Grund des einfachen Molekulargewichtes vorgenommen wird, gerade so wie vorher bei der Essigsäure stetig und nicht unbedeutend ab, bis zum Werthe 0,67 bez. 0,65, während 0,80 der normale Werth ist. Rechnet man dagegen wieder

die Tabellen auf doppeltes Molekulargewicht ($C_6H_5 \cdot OH$)₂ um — diese Tabellen sind wiederum mit II bezeichnet —, so erhält man zunächst angenähert lineares Verhalten, mit einer Andeutung von Convexität nach unten, die dann aber bei zunehmender Concentration in Concavität übergeht. Wie wenig sich bei dieser Berechnungsweise die Moleculardepression im Anfange ändert, zeigen folgende Daten:

Mol.-Proc. $C_6H_4Br_2$	1,014	6,88	12,05	27,04	37,55
Moleculardepression (normal 0,40)	0,40	0,38	0,38	0,41	0,43

Eine durchaus abweichende Stellung nimmt die Combination *Nitrobenzol—Phenol* ein, $C_6H_5 \cdot NO_2$ — $C_6H_5 \cdot OH$ (Fig. 4). Die Moleculardepression ist hier, wenn von einem bei ganz verdünnter Lösung von Phenol in Nitrobenzol erhaltenen Werthe abgesehen wird, unverkennbar anomal; die Moleculardepression von Nitrobenzol durch Phenol beträgt bei 2,5 Mol.-Proc. $C_6H_5 \cdot OH$ 0,51, bei 5,8 Mol.-Proc. ist sie auf 0,48 heruntergegangen, dann steigt sie wieder und erreicht bei 41,2 Proc. $C_6H_5 \cdot OH$ abermals den Werth 0,51, hält sich also von dem normalen Werth 0,57 ziemlich fern; und die Moleculardepression von $C_6H_5 \cdot OH$ durch $C_6H_5 \cdot NO_2$ beginnt mit dem Werthe 0,73 (normal ist 0,80), und steigt stetig bis 0,98, welcher Werth bei 56,4 Proc. $C_6H_5 \cdot NO_2$ erreicht ist. Namentlich dieses letztere Verhalten steht ganz im Gegensatz zu dem Verhalten von $C_6H_5 \cdot OH$ im Gemenge mit C_6H_6 und mit $C_2H_4Br_2$; denn dort war eine beständige *Abnahme* der Moleculardepression bis 0,67 bez. 0,65 zu verzeichnen gewesen.

Eine Erklärung für dieses anomale Verhalten wird dadurch gegeben, dass hier allem Anschein nach Bildung von *festen Lösungen* vorliegt; sowohl die Ausscheidung auf der Nitrobenzolseite als auch die auf der Phenolseite ändert mit der Concentration ihr Aussehen und danach zu urtheilen auch ihre Zusammensetzung. In wie weit hierbei der Parallelismus in der chemischen Constitution zwischen Phenol $C_6H_5 \cdot OH$ und Nitrobenzol $C_6H_5 \cdot NO_2$ mit in's Spiel kommt, mag vorläufig dahingestellt bleiben.¹⁾

1) Vgl. hierüber A. Ferratini, F. Garelli, G. Ciamician, Ztschr. f. phys. Chem. 13. p. 1. 1894, wo auch weitere Litteraturhinweise gegeben werden.

Die *Gemenge mit Menthol* $C_{10}H_{19}\cdot OH$, deren Besprechung noch übrig bleibt, sind insofern von Interesse, als sie zu der Auffindung einer — soviel mir bekannt — bisher nicht beobachteten Modification des Menthols geführt haben, die sich allerdings unter den Bedingungen des Versuches als instabil erwies.

Wurde ein Gemenge von ungefähr gleichen Gewichtstheilen Nitrobenzol und Menthol in kaltem Wasser (7°) ohne Luftpantel vorsichtig abgekühlt, unter Vermeidung von Erschütterungen, so bildeten sich durchscheinende, gallertartige, in radialer Richtung allmählich sich erweiternde Sphäroide aus, die bisweilen eine nicht unbeträchtliche Grösse erreichten (etwa bis zu 1 cm Durchmesser). Vorwiegend nahmen diese Sphäroide natürlich ihren Anfang an der kalten Wand des Gefäßes, und konnten sich dann nur nach einer Seite des Raumes entwickeln. Die Glaswand, die gewissermassen einen Hauptschnitt darstellt, liess die Vorgänge im Sphäroid gut beobachten. Da zeigte sich nun nach einigen Minuten im Centrum des Hauptkreises, mit welchem das Halbsphäroid auf der Glaswand aufsass, ein helles, bräunlichgraues Pünktchen, welches allmählich zu einem immer grösser werdenden, perlmutterglänzenden Kreise anwuchs. So verlief die Erscheinung an der Wand des Gefäßes. In gleicher Weise vollzieht sich die Umwandlung natürlich auch radial nach dem Innern zu. Das Wachsthum der perlmutterglänzenden, krystallinischen Substanz geht vor sich auf Kosten der umgebenden, colloidalen Hülle, und nach einiger Zeit ist diese vollständig absorbirt, ohne dass dies dem Wachsthum des secundären Sphäroids Abbruch thäte. Eine Berührung des primären Gebildes mit dem Rührer blieb ohne den mindesten Einfluss auf den Charakter des Umwandlungsvorganges, die Umsetzung begann nicht etwa an der Berührungsstelle, sondern immer im Centrum, also an der ältesten Stelle des Körpers, und schritt von da in radialer Richtung vorwärts.

Dieselbe Erscheinung wurde auch bei mentholreicherem und mentholärmere Gemengen beobachtet. Je mehr der Mentholgehalt herabgesetzt wurde, je mehr also die Gefriertemperatur sank, um so mehr trat die Tendenz hervor, gleich Sphäroide der zweiten Art zu bilden; anfangs entstanden neben solchen

auch noch die gallertartigen Sphäroide, welche dann ebenfalls in die krystallinische Modification übergingen; aber bei der Lösung mit 14,95 Mol.-Proc. $C_{10}H_{19}\cdot OH$ und bei den Lösungen mit noch geringerem Mentholgehalt konnte nur die krystallinische, stabile Modification beobachtet werden.

Die anfängliche Vermuthung, es in dem gallertartigen Körper mit einer vom Menthol verschiedenen Substanz zu thun zu haben, etwa mit einer Molecularverbindung von Menthol und Nitrobenzol, musste aufgegeben werden, als qualitativ genau dieselbe Erscheinung der beiden Sphäroide, des gallertartigen, instabilen, primären und des krystallinischen, stabilen, secundären, auch bei den Gemengen von Menthol mit dem in chemischer Hinsicht vom Nitrobenzol ganz verschiedenen Aethylenbromid gefunden wurde. Es bleibt daher wohl nur die Annahme übrig, dass die beiden in Rede stehenden Ausscheidungsproducte zwei verschiedene Modificationen des Menthols darstellen.

In dieser Weise gestalten sich die Verhältnisse, wenn man das Gemenge der ruhigen Krystallisation überlässt. Röhrt man, wie es zur Beobachtung des Gefrierpunktes erforderlich ist, so werden möglicherweise unter den ausgeschiedenen Theilchen sich zu gleicher Zeit beide Modificationen finden, in einem Mengenverhältniss, welches von der Concentration der Lösung und der Natur der anderen Componente abhängen wird, so dass es nicht Wunder nehmen kann, dass die drei Gefrierpunktscurven mit Menthol so ausserordentliche Verschiedenheiten zeigen (Fig. 5).

Am interessantesten ist hier wohl die Combination Nitrobenzol—Menthol. Schon bei einem Gehalt von 6,8 Mol.-Proc. $C_{10}H_{19}\cdot OH$ ist das Gemenge zum eutektischen geworden; bei weiterer Vermehrung des Mentholgehaltes steigt der Gefrierpunkt anfangs sehr schnell, dann langsamer, und von ungefähr 50 Mol.-Proc. an wieder in einem mit dem Gehalt an $C_{10}H_{19}\cdot OH$ zunehmenden Grade.

Es erübrigt noch, etwas über die *doppelten Gefrierpunkte* zu sagen, die sich in verschiedenen Tabellen *bei einer und derselben Concentration* der Lösung angegeben finden, und von

denen der eine stets über, der andere stets unter der Schmelztemperatur des eutektischen Gemenges gelegen ist. Diese sind geeignet, denjenigen, welche immer noch die eutektischen Gemenge, obschon sie gar keine stöchiometrischen Beziehungen zwischen den Componenten erkennen lassen, als bestimmte Verbindungen ansehen, das irrthümliche dieser Auffassungsweise auf das deutlichste vor die Augen zu führen. Bei einer derartigen Auffassungsweise würden diese doppelten Gefrierpunkte überhaupt nicht zu erklären sein; nach der Ostwaldschen Auffassung des Gefriervorganges von Gemengen ergiebt sich dagegen die Erklärung ohne weiteres: die beiden Curvenzweige, welche im Schmelzpunkte des eutektischen Gemenges zusammenstossen, und welche die Krystallisationstemperaturen ganz verschiedener Substanzen darstellen, können einfach noch stetig über diesen Punkt fortgesetzt werden. Ganz analog wie die reine Substanz flüssigen Aggregatzustand behalten kann bei Temperaturen unter ihrem Gefrierpunkt, so kann auch dieselbe Substanz im Gemenge mit einer anderen durch vorsichtiges Manipuliren überkühlt, also über die eigentliche Gefriertemperatur der Lösung hinaus am Gefrieren verhindert werden. Die Lösung ist dann in Bezug auf diese Componente übersättigt. Wird nun die Lösung bis zu dem Grade abgekühlt, wo sie in Bezug auf die andere Componente gesättigt oder auch — aber in geringerem Maasse — übersättigt ist, so wird gegebenen Falls Ausscheidung dieser zweiten Componente erfolgen können, ohne dass die Ueberkühlung in Bezug auf die erste Componente aufgehoben wird. Dies gibt dann den unteren der beiden Gefrierpunkte, während der obere Gefrierpunkt erhalten wird, wenn die Lösung nur hinsichtlich einer Componente gesättigt ist.

Da also die unteren Gefrierpunkte nur bei zweifacher Uebersättigung der Lösung zur Beobachtung gelangen können, so ist klar, dass es hierbei, besonders zur Erzielung grösserer Gefrierpunktsdifferenzen, im allgemeinen einiger Vorsichtsmaassregeln bedarf. Man verfährt hier am besten so, dass man die Lösung sehr vorsichtig und ohne Erschütterungen abkühlt bis zu einer Temperatur, die etwas niedriger ist als die gesuchte, welch letztere man ja angennähert durch graphische Extrapolation ermitteln kann, und dann erst mit dem Röhren

beginnt, um die Uebersättigung nach einer Seite hin aufzuheben.

Röhrt man von vorn herein bei der Abkühlung, so gelingt es nicht, die gewünschte Uebersättigung in Bezug auf die eine Componente so weit zu treiben als in dem anderen Falle. Es ist dies ja auch leicht einzusehen. Man nehme z. B. die Lösung Benzol — Essigsäure, deren Gefrierpunkt nach der Tabelle für Essigsäure bei $-5,5^{\circ}$ und für Benzol bei $-11,35^{\circ}$ liegt. Würde mit dem Röhren schon oberhalb $-11,35^{\circ}$ begonnen werden, so könnte dies nur die Wirkung haben, dass sich die Essigsäure mit ihrem Gefrierpunkt $-5,5^{\circ}$ ausscheidet; denn in Bezug auf Essigsäure ist ja dann die Lösung bei der betr. Temperatur übersättigt, in Bezug auf Benzol aber nicht. Man müsste also in diesem Falle bis auf etwa -12° oder noch darunter abkühlen, ehe man zu röhren anfängt. Versuche haben ferner gezeigt, dass es zur Beobachtung der unteren Krystallisationspunkte gut ist, den Rührer nicht unregelmässig und stürmisch, sondern möglichst gleichmässig und ruhig zu handhaben. Vortheilhaft ist es auch, die Ueberkühlung durch Hineinwerfen eines kleinen Krystalles der betreffenden Substanz aufzuheben.

Man wird von vorn herein annehmen können, dass unter sonst gleichen Verhältnissen ein Gemenge in Bezug auf eine Componente um so leichter übersättigt werden kann, je leichter diese in reinem Zustande überkühlt wird; denn die Erscheinung ist ja in beiden Fällen qualitativ dieselbe, nur dass im erstgenannten Falle die Temperatur, bei welcher sie sich vollzieht, durch den Zusatz der fremden Substanz herabgesetzt ist. Es wird dies auch durch die angestellten Versuche bestätigt. Essigsäure z. B. lässt sich sehr weit überkühlen, Benzol unter möglichst gleichen Bedingungen nur sehr wenig. Dem entspricht das Verhalten dieser Substanzen in Lösung; Essigsäure, gelöst in Benzol, Nitrobenzol oder Aethylenbromid, lässt sich leicht überkühlen, gibt also untere Krystallisationspunkte der anderen Componente, Benzol dagegen nicht oder doch nur in sehr geringem Grade.

Zum Schluss mögen noch einige Gefrierpunkte äquimolecularer Lösungen verschiedener hydroxylfreier Substanzen

in denselben Lösungsmitteln zusammengestellt werden. Die angegebenen Zahlen sind aus den Gefrierpunktcurven interpolirt worden.

Molecular- procente gelöster Substanz	Essigsäure — $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH})_3$			Phenol — $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH})_3$	
	Benzol C_6H_6	Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$	Aethylen- bromid $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	Aethylen- bromid $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	Benzol C_6H_6
0	15,41°	15,39°	15,44°	39,57°	39,54°
5	13,9	13,9	13,9	37,6	37,6
10	12,5	12,5	12,5	35,6	35,6
15	11,1	11,1	11,1	33,6	33,7
20	9,8	9,8	9,8	31,5	31,6
25	8,1	8,4	8,5	29,4	29,6
30	6,7	7,0	7,4	27,0	27,4
35	5,3	5,6	6,1	24,5	25,1
40	3,9	4,1	4,9	22,0	22,6
45	2,4	2,6	3,6	19,4	20,1
50	+1,0	+1,1	2,4	16,5	17,3
55	-0,7	-0,6	+1,1	13,6	14,3
60	-2,6	-2,5	-0,1	10,7	11,1
65	-4,5	-4,6	-1,5	7,5	7,4
70	-6,9	-7,4		4,1	+8,5
75				0,1	-0,7

Molecular- procente gelöster Substanz	Diphenylamin — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$		Nitrobenzol — $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$	
	Aethylen- bromid $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	Benzol C_6H_6	Benzol C_6H_6	Aethylen- bromid $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2$
0	52,90°	52,88°	5,56°	5,54°
5	50,4	50,4	+ 2,7	2,8
10	47,9	47,9	- 0,1	+ 0,1
15	45,2	45,2	- 2,9	- 2,6
20	42,4	42,5	- 5,6	- 5,3
25	39,5	39,6	- 8,5	- 8,1
30	36,5	36,5	-11,3	-10,9
35	33,4	33,4	-14,2	-13,7
40	30,0	30,0	-17,1	-16,6
45	26,4	26,5	-20,8	-19,6
50	22,5	22,6	-23,8	
55	18,2	18,6		
60	13,6	14,1		
65	8,6	9,4		
70	+2,9	+4,1		
75	-4,1	-1,7		

Benzol —



Molekulär- procente gelöster Substanz	Aethylenbromid $CH_2Br \cdot CH_2Br$	Nitrobenzol $C_6H_5 \cdot NO_2$	Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$
0	5,32°	5,30°	5,34°
5	+ 1,9	+ 2,2	+ 2,4
10	- 1,4	- 0,6	- 0,5
15	- 4,7	- 3,5	- 3,4
20	- 8,1	- 6,5	- 6,3
25	- 11,7	- 9,4	
30	- 15,4	- 12,4	
35	- 19,1	- 15,6	
40	- 22,9	- 18,8	
45	- 26,7	- 22,1	

Aethylenbromid —



Molekulär- procente gelöster Substanz	Benzol C_6H_6	Naphtalin $C_{10}H_8$	Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$	Nitrobenzol $C_6H_5 \cdot NO_2$
0	9,70°	9,71°	9,73°	9,71°
5	6,5	6,6	6,6	6,7
10	3,4	3,5	3,5	3,9
15	+ 0,3	0,3	+ 0,4	+ 1,2
20	- 2,9		- 2,7	- 1,5
25	- 6,1		- 5,8	- 4,2
30	- 9,4			- 7,1
35	- 12,9			- 10,0
40	- 16,6			- 18,1
45	- 20,6			- 16,4
50	- 24,5			- 20,0

Bemerkenswerth erscheint, dass äquimolekulare Lösungen selbst da, wo das Raoult'sche Gesetz längst seine Gültigkeit verloren hat, unter sich häufig noch eine weitgehende Ueber-einstimmung der Gefrierpunkte aufzuweisen haben. Am stärksten ist dieser Parallelismus in dem Verhalten der Moleculardepression ausgeprägt bei den beiden Lösungen in Diphenylamin. Trotzdem die gelösten Stoffe Aethylenbromid und Benzol ganz verschiedene chemische Constitutionen und ganz verschiedene Moleculargewichte — ungefähr 187,5 und 77,8 — haben, und trotzdem die Abweichungen vom Raoult'schen Gesetze sehr bald recht beträchtliche werden, bewahren bis zu einem Gehalt

von 50 Mol.-Proc. äquimolekulare Lösungen unter sich fast vollständige Identität der Gefrierpunkte — bei einer Gefrierpunkterniedrigung von über 30° —, und selbst bei einem Gehalt von 65 Mol.-Proc. beträgt der Unterschied der Gefrierpunkte noch nicht 1° .

Es ist vielleicht angebracht, folgende Ergebnisse der Arbeit noch kurz zusammenzustellen:

1. Die eutektischen Gemenge liefern kein einheitliches Ausscheidungsproduct, sondern stets ein heterogenes mechanisches Gemisch, bestehend aus den festen Lösungen der Componennten in einander, im Grenzfalle aus letzteren selbst.

Die Zusammensetzung eutektischer Gemenge entspricht — in Uebereinstimmung mit theoretischen Ueberlegungen — durchaus nicht einfachen molecularen Verhältnissen der Componennten.

2. Bei eutektischen Gemengen ist der Gefrierprocess wegen mehrfacher Ueberkühlungen im allgemeinen ein complicirter als bei chemisch homogenen Substanzen.

3. Aequimolekulare Lösungen zeigen häufig auch bei grösseren Concentrationen angenäherte Uebereinstimmung der Gefrierpunkte.

4. Das Menthol $C_{10}H_{19} \cdot OH$ existirt in zwei Modificationen, wodurch die beträchtlichen Abweichungen, welche die Gefrierpunkte selbst der verdünntesten Lösungen in Menthol zeigen, ihre Erklärung finden dürften.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Sommer 1893 und Winter 1893/94 im physikalischen Institut der Universität Berlin durchgeführt. Leider ist es mir nicht mehr vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrath Prof. Kundt, an dieser Stelle für das mir in reichem Maasse zu Theil gewordene Wohlwollen meinen Dank aussprechen zu können.

Für die Anregung und Förderung der Arbeit, sowie auch für die mir bei anderen Gelegenheiten mit grosser Güte und Freundlichkeit gewährte Unterstützung bin ich Herrn Dr. Eugen Blasius zu allergrösstem Dank verpflichtet.

Leipzig, im Juni 1894.

8. Ueber die Glimmentladung in der Luft; von C. A. Mebius.

(Aus *Bihang Till k. svenska Vet.-Akad. Handlingar*. Bd. 20. Afd. 1. Nr. 1.)

(Hierzu Taf. V Fig. 1-4.)

Einleitung.

1. Quantitative Messungen der Potentialdifferenz zwischen den Electroden eines mit verdünnter Luft gefüllten Rohres, durch welches ein continuirlicher electricischer Strom durchgeht, sind nur in geringer Anzahl vorhanden. Die zahlreichen Untersuchungen von Warren de la Rue und Hugo Müller¹⁾ über den Durchgang der Electricität durch verdünnte Gase enthalten zwar einige Beobachtungen über verdünnte Luft, bei diesen Versuchen dürfte aber der Strom im allgemeinen discontinuirlich gewesen sein. Aus ihren Untersuchungen geht jedoch als ein allgemeines Resultat hervor, dass die Potentialdifferenz der Electroden in einem verdünnten Gase sich gar nicht so verhält wie die Potentialdifferenz zweier Querschnitte eines festen oder flüssigen Leiters, indem dieselbe nicht der Stromstärke proportional wächst. Bei einem Versuche wurde die Stromstärke im Verhältnisse 1 zu 135 geändert (l. c. p. 170), die Potentialdifferenz der Electroden eines mit verdünnter Kohlensäure gefüllten Rohres blieb aber dabei beinahe unverändert.

Aehnliche Resultate hatte Varley²⁾ schon 1870 bei Versuchen mit Wasserstoff erhalten, und sie wurden 1879 von Hittorf³⁾ bestätigt. Später hat Hittorf⁴⁾ umfassendere Untersuchungen mit continuirlichem Strome im Stickstoff und Wasserstoff⁵⁾ angestellt, und er fand dabei, dass die Potentialdifferenz

1) Warren de la Rue u. Hugo Müller, Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London (1) 169. p. 155. 1878 u. (1) 171. p. 65. 1880.

2) Varley, Proc. Roy. Soc. 19. p. 236. 1871.

3) Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 553. 1879.

4) Hittorf, Wied. Ann. 20. p. 705. 1883 u. 21. p. 90. 1894.

5) Betreffend die Luft sagt Hittorf (Wied. Ann. 20. p. 725. 1883): „Ich habe die Luft in den meisten Fällen vermieden, weil der Sauerstoffgehalt bei den Erwärmungen, die der Strom erzeugt, die Electroden oxydiren und durch die schlechten Leiter, welche er in den Oxyden auf der

zwischen zwei Punkten im positiven Licht von der Stromstärke unabhängig war, dass aber die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und einem Punkt vor derselben mit der Stromstärke ein wenig zunahm, nachdem das Kathodenlicht sich über die ganze Kathode ausgebreitet hatte. Diese Potentialdifferenz ist wesentlich von der Temperatur der Kathode abhängig, indem sie beinahe vollständig verschwindet, wenn die Kathode weissglühend wird. Die physikalische Beschaffenheit der Kathode übt hierbei jedenfalls einen grossen Einfluss aus.¹⁾

Die ausführlichsten Beobachtungen über den Durchgang der Electricität in der Form eines continuirlichen Stromes durch verdünnte Luft scheinen die von Hrn. Homén²⁾ angestellten zu sein. Er macht die eine Electrode beweglich und bestimmt die Potentialdifferenz zwischen den Electroden bei bestimmten Abständen und bei verschiedenen Stromstärken. Die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Stromstärke wird graphisch dargestellt. Bei demselben Drucke findet er die Curven, welche verschiedenen Electrodenabständen entsprechen, mit einander parallel, und hieraus zieht er den Schluss, dass die Potentialdifferenz zweier Querschnitte der Luftsäule unabhängig von der Stromstärke ist. Er berechnet auch die Potentialdifferenz per Centimeter einer Luftsäule bei verschiedenen Drucken und findet, dass das Kathodengefälle durch die approximative Formel

$$a + bi,$$

wo i die Stromstärke, a und b Constanten bedeuten, wiedergegeben werden kann.

Bei den niedrigsten Drucken zeigen sich nicht unbedeutende Abweichungen in dem Parallelismus der oben erwähnten Curven. Es schien mir daher nicht ohne Interesse zu sein,

Oberfläche erzeugt, stören kann.“ Eine ausführliche Reihe von Beobachtungen in der Luft ist in Wied. Ann. 21. p. 91. 1884 mitgetheilt. Die Potentialdifferenzen bestimmte Hittorf durch die von denselben einem Condensator mitgetheilten Ladungen. Der Ausschlag eines Scalentheiles auf den Galvanometer, mit dem diese Ladungen gemessen wurden, entsprach 6.₀₀ Volts.

1) Warburg, Wied. Ann. 31. p. 545 (592). 1887.

2) Homén, Ueber die Electricitätsleitung der Gase. I. Acta Soc. Sc. Fennicae 16. p. 107. 1886; II. 17. p. 15. 1888; III. 17. p. 29. 1888.

in diesem Gebiete einige neue Beobachtungen anzustellen, um das Gesetz der Unabhängigkeit der Potentialdifferenz von der Stromstärke zu prüfen. Die Empfindlichkeit der Potentialmessungen des Hrn. Homén war nicht besonders gross, nämlich etwa 45 Volts pro Scalenteil. Bei meinem in dem Folgenden mitgetheilten Versuchen habe ich eine ungefähr 20 mal grössere Empfindlichkeit gewählt, indem der Ausschlag eines Scalentheiles an dem Galvanometer, das für die Potentialmessungen benutzt wurde, etwa 2 Volts entsprach. Der Zweck dieser ziemlich grossen Empfindlichkeit war außerdem der folgende. Man findet bisweilen die Ansicht ausgesprochen, dass die Potentialdifferenz V der Electroden eines Vacuumrohres etwa durch die Formel

$$V = a + b i + c i^2 + d i^3 + \dots$$

ausgedrückt werden kann, wo i die Stromstärke, a, b, c, d, \dots Constanten bedeuten. Die Coefficienten $c, d \dots$ haben andere Dimensionen als alle bisher bekannten Grössen; man hat sie als Widerstände zweiter, dritter etc. Ordnung bezeichnet. Da die Existenz solcher Grössen mir immer zweifelhaft erschien ist, wollte ich durch genaue Potentialmessungen entscheiden, wie es sich damit verhält. Aus den folgenden Beobachtungen geht es hervor, dass die Abweichungen von der linearen Relation $V = a + b i$ bei kleinen Stromstärken nur selten 0,5 Proc. des beobachteten Werthes der Potentialdifferenz betragen. Man kann daher mit recht grosser Sicherheit behaupten, dass die Potentialdifferenz der Electroden eine lineare Function der Stromstärke ist, und dass also sogen. Widerstände zweiter etc. Ordnung nicht existieren.

Bei einigen Vorversuchen fand ich, dass die Potentialdifferenz einer kleinen mit Luft gefüllten Röhre mit der Zeit stark zunahm, indem dieselbe in vier Tagen von 540 Volts bis auf 659 Volts stieg. Eine derartige Zunahme des Kathodengefälles ist von Hrn. Warburg¹⁾ in mit Stickstoff gefüllten Röhren beobachtet worden. Er zeigt, dass dieser Zuwachs in der Gegenwart einer kleinen Menge Sauerstoff seinen Grund hat. So fand er z. B. bei einem Versuche, dass das Kathodengefälle von 399 auf 485 Volts stieg. Wenn man

1) Warburg, Wied. Ann. 31. p. 545. 1887 u. 40. p. 1. 1890.

atmosphärische Luft anwendet, tritt diese Erscheinung, wie eben erwähnt, sehr deutlich hervor und ist von mehreren eigenthümlichen Umständen begleitet. In zwei ausgedehnten Beobachtungsreihen habe ich dieselbe quantitativ verfolgt.

Die Apparate.

2. Um mit continuirlichen Strömen arbeiten zu können habe ich eine *Batterie* von Accumulatoren als Electricitätsquelle benutzt. Die Batterie, welche im Ganzen aus 1000 Elementen besteht, ist nach den Angaben von Hertz¹⁾ und Warburg²⁾ eingerichtet. Sie ist in 10 Gestelle vertheilt, von denen also jedes 100 Elemente enthält. Vermittels einer auf der Fussplatte des Gestelles angebrachten Poggendorff'schen *Wippe*³⁾ kann man mit grosser Leichtigkeit die Elemente so schalten, dass sie alle hundert nach einander (für *Entladung*) oder so, dass 20 Gruppen von 5 Elementen nebeneinander (für *Ladung*) stehen.

Ueber die nähere Einrichtung der Batterie sei auf die Originalabhandlung hingewiesen.

Die Erfahrung, welche ich seit Juli 1890 über meine Batterie gewonnen habe, hat gezeigt, dass dieselbe bis jetzt ausgezeichnet funktionirt. Nirgends haben sich Auswucherungen von Kupfersulfat gezeigt. Die oberen Biegungen der Bleistreifen sind mit einer dünnen Oelschicht, von dem auf die Säure gegossenen Paraffinöl herrührend, bedeckt, in der eine graue pulverförmige Substanz (Staub, Bleisulfat) niederge-schlagen ist.

3. *Widerstände.* Als Widerstände wurden Glasröhre mit einer concentrirten Lösung von Jodcadmium im Amylalkohol gefüllt benutzt. Die Electroden waren ebene Spiralen aus Cadmiumdraht. Drei Rheostatenröhre (Nr. 1—3) waren an beiden Enden zugeschmolzen und die Cadmiumelectroden an eingeschmolzenen Platindrähte befestigt. An drei anderen Rheostatenröhren (Nr. 4—6) waren nur die unteren Electroden auf diese Weise befestigt, die oberen waren beweglich. Die Röhren

1) Hertz, Wied. Ann. 19. p. 783. 1883.

2) Warburg, Wied. Ann. 31. p. 545. 1887.

3) Pogg. Ann. 41. p. 586. 1844; auch Wied. Galvanismus I § 452. p. 655. 1872.

waren in einem besonderen Gestelle vertical befestigt, und der Strom trat immer in das untere Ende ein. Die Widerstände waren bei

Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.
10,7. 10^6 Ohm,	11,06. 10^6 Ohm,	11,46. 10^6 Ohm,
und bei		
Nr. 4.	Nr. 5.	Nr. 6.
Grösster Widerstand 7,07. 10^6 Ohm,	2,07. 10^6 Ohm,	0,258. 10^6 Ohm,
Widerst. pro Millimeter 18600 "	4000 "	516 "

4. Um die *Stromstärke* zu messen wurde ein *Spiegelgalvanometer* mit zwei Rollen benutzt. Im allgemeinen kamen beide Rollen zur Verwendung, aber da diese Empfindlichkeit zu gross war, nur die eine oder es wurde ein Brückendraht vor der einen oder beiden Rollen verwendet. Der Ausschlag eines Scalentheiles entsprach in diesen Fällen $4,04 \cdot 10^{-6}$ Amp. (beide Rollen), $8,13 \cdot 10^{-6}$ Amp. (die eine Rolle II), $12,0 \cdot 10^{-6}$ Amp. (beide Rollen mit Brücke), $15,89 \cdot 10^{-6}$ (die eine Rolle II mit Brücke). Der Reductionsfactor wurde mit einem Normalclark und grossem metallischen Widerstand bestimmt und mit dem Silbervoltameter controllirt. Die Rollen hatten kreisförmige Durchschnitte, weshalb der an der Scala abgelesene Ausschlag auf die Tangente reducirt ist.

5. Die *Potentialdifferenz* zwischen den Electroden des Vacuumrohres wurde folgendermaassen bestimmt. Die Electroden wurden durch eine Zweigleitung vereinigt, in welcher ein empfindliches Galvanometer mit elliptischen Windungen und ein Widerstand von ungefähr 40 Millionen Ohms (die Widerstandsrohren Nr. 1, 2, 3 und 4) eingeschaltet waren. Der Ausschlag eines Scalentheiles an diesem Galvanometer (das *Potentialgalvanometer*) entsprach einer Stromstärke von $1,15 \cdot 10^{-8}$ Amp. Da diese Empfindlichkeit allzu gross war, wurde ein Widerstandsetalon als Nebenschluss vor dem Galvanometer angebracht. Auf Grund der grossen Veränderlichkeit des Flüssigkeitswiderstandes mit der Temperatur (2 Proc. pro Grad) wurde das Galvanometer vor und nach jeder Beobachtungsreihe geaicht. Die Enden der Zweigleitung wurden nämlich mit den Polen einer Batterie von 100 Clark'schen *Normalelementen* verbunden und der Ausschlag *n* des Potentialgalvanometers beobachtet. Da der Widerstand der Normal-

elemente¹⁾) im Vergleich mit $40 \cdot 10^6$ Ohms vernachlässigt werden kann, bekommt man leicht den Werth eines Scalentheiles in Volts. 100 Clarks haben bei 20° Temperatur eine electro-motorische Kraft von 143 Volts und also entspricht im allgemeinen ein Scalentheil $143/n$ Volts.

Vor dem Beginn jeder Beobachtungsreihe wurde die Brücke vor dem Potentialgalvanometer so abgepasst, dass man einen Ausschlag von nahezu 71,5 Scalentheilen für die Normalbatterie erhielt. Jeder Scalentheil entsprach also 2 Volt, und Aenderungen der Potentialdifferenz von 0,2 Volt konnten beobachtet werden. Eine besondere Untersuchung zeigte, dass die Ausschläge des Potentialgalvanometers proportional der Stromstärke, also der Potentialdifferenz zwischen den Endpunkten der Zweigleitung, bis zu 360 Scalentheilen waren. Der Einfluss der Beobachtungsfehler auf die im Folgenden angegebenen Potentialdifferenzen beträgt daher nicht 0,5 Volt.

6. In der unverzweigten Leitung war immer ein Flüssigkeitswiderstand, entweder die Rheostaten Nr. 5 und Nr. 6 oder auch nur Nr. 6 eingeschaltet. Die Poldrähte des Galvanometers für die Messung der Stromstärke waren mit einem *Commutator* verbunden, und die Zweigleitung konnte durch einen *Schlüssel* unterbrochen werden. In der Nähe des Vacuumrohres war in die Leitung ein *Telephon* eingeschaltet, durch dessen Tönen eine eintretende Discontinuität des Stroms angezeigt wurde. Eine schematische Darstellung der Versuchs-anordnung ist durch Fig. 1 gegeben.

7. Um die Luft in dem Versuchsrohre zu verdünnen, wurde eine *Quecksilberpumpe* von Sundell's²⁾ Construction mit Phosphorsäureanhydrid als Trockenmittel benutzt. Die Luft, welche in die Pumpe eingelassen wurde, wurde zuerst durch eine Röhre mit Chlorcalcium oder kaustischem Kali und dann durch eine Röhre mit reiner Baumwolle geleitet; sie war daher trocken und staubfrei.

8. Die *Versuchsröhren*, in welche der electrische Strom durch die verdünnte Luft geleitet wurde, waren an die Luftpumpe angeschmolzen, und die Verbindungen wurden durch

1) Der Widerstand eines der Normalelemente betrug 180 Ohm, der eines anderen 159 Ohm.

2) Sundell, Acta Soc. Sc. Fennicae 15. 1885.

lange federnde Glasröhren vermittelte. Hähne, Schiffe u. dgl. waren vermieden. Bei den Versuchen benutzte ich zwei Röhren, in denen die eine Electrode fest, die andere beweglich war. Das Rohr Nr. 1, welches in den Beobachtungsreihen 1—10 zur Verwendung kam, war nach den Angaben des Hrn. Homén¹⁾ versertigt. Die Electroden waren kreisförmige Platinscheiben von 20 mm im Durchmesser, an Platindrähten befestigt. Diese waren in enge Glasröhren eingeschmolzen, welche bis an die Scheiben reichten. Die Kathode war fest, indem die eben erwähnte Glasröhre in das eine Ende des Hauptröhres eingeschmolzen war, und befand sich in einer Entfernung von 5 cm von diesem Ende. Die enge Röhre der Anode war längs der Axe eines Ebonitylinders befestigt, wobei die Leitung nach aussen durch einen dünnen spiralförmigen Kupferdraht vermittelte, wie dies die Fig. I angiebt. In der Nähe der Mantelfläche des Ebonitylinders befand sich ein dicker Eisendraht parallel mit der Axe. Ein starker Hufeisenmagnet, der von aussen der Wand des Versuchsrohres genähert wurde, zog den Eisendraht an, und in dieser Weise konnte man den Ebonitylinder mit der Anode in dem Rohre verschieben. Um die Verschiebung zu messen wurde das Rohr auf eine in Millimeter eingetheilte spiegelnde Glasscala gelegt, wodurch die Anode ohne Parallaxe leicht bis auf 0,1 mm genau eingestellt werden konnte.

Als die Beobachtungen nach einer Woche wegen einer Undichtigkeit der Röhrenleitung abgebrochen werden mussten, wollte ich die Versuche unter etwas geänderten Verhältnissen fortsetzen. Der im Rohre anwesende Quecksilberdampf wurde in den späteren Beobachtungsreihen dadurch ferngehalten, dass nach Cornu's²⁾ Methode drei U-förmige Röhren zwischen die Pumpe und das Versuchsrohr eingeschaltet wurden. Das mittlere dieser Röhren war auf 125 cm Länge mit Schwefelstückchen und die äusseren auf 128, bez. 130 cm Länge mit blanken Kupferdrehspänen gefüllt. Das Rohr, welches in den Versuchsreihen 11—21 angewandt wurde und welches ich mit Nr. 5 bezeichnet habe, war ungefähr wie Nr. 1 eingerichtet.

1) Homén l. c.; vgl. auch W. de la Rue u. H. Müller, Phil. Trans. 169. p. 163. 1878.

2) Cornu, Journ. de phys. (2) 5. p. 100. 1886.

In einigen Details waren sie jedoch verschieden. Die Electroden-scheiben waren bei Nr. 5 aus Gold. Statt des Ebonitklotzes, welcher die Luft verunreinigende Gase abgab, wurde ein cylindrischer Glaskörper von 8 cm Länge als Träger der Anode benutzt. In diesem befand sich ein Hohlcylinder aus Eisenblech von 4 cm Länge, fest an die Wand sich schliessend. Hierdurch wurde das Feld mehr symmetrisch, als bei Benutzung des Eisendrahtes. Der spiralförmige Kupferdraht, welcher die Leitung nach aussen vermittelte, war im Rohre Nr. 1 mit grüner Seide übersponnen. Da hierdurch eventuell Verunreinigungen in das Rohr eingeführt werden konnten, so wurde beim Rohre Nr. 5 ein blanker Draht benutzt. Die Länge des Rohres betrug 47 cm, der innere Durchmesser 3 cm. Im Uebrigen waren die beiden Röhren gleich.

9. Im Folgenden bedeuten:

L der Abstand der Electroden in Centimetern;

I die Stromstärke in Millionsteln (10^{-6}) Amp.;

V oder V_{obs} . die beobachtete Potentialdifferenz zwischen den Electroden in Volts.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate sind in vielen Fällen lineare Formeln

$$V = a + b I$$

für die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Stromstärke berechnet worden. Diese Formeln sind unter den zugehörigen Tabellen angegeben. In mehreren Fällen wurden die Formeln durch graphische Interpolation erhalten. Diese sind durch * bezeichnet.

Die aus diesen Formeln berechneten Werthe der Potentialdifferenz sind unter V ber. angegeben.

Die Zahlen unter Nr. geben die Ordnung, in der die Bestimmungen ausgeführt wurden, an.

Das Zeichen * in den Tabellen zeigt an, dass das Telephon tönte, dass also der Strom discontinuirlich war.

NL bedeutet die Ausdehnung des negativen Lichtes an der Kathode;

PL den Abstand der ersten der Kathode zunächst liegenden positiven Schicht von der Kathode;

S die Anzahl der Schichten.

Versuche mit dem Rohre Nr. 1.

10. Bei Beginn der Versuche war der Luftdruck 0,749 mm.
Nach der Druckmessung wurde das Rohr durch Heben des Quecksilbers gegen die Kugel der Pumpe abgeschlossen.

Von den mit dem Rohre Nr. 1 angestellten Beobachtungen theile ich hier folgende mit.

Reihe 4.

29 Stunden nach Anfang der Reihe 1. Fig. 2.

$L = 20 \text{ cm}$					$L = 15 \text{ cm}$				
Nr.	I	V beob.	V ber.	$\frac{V}{\text{beob.-ber.}}$	Nr.	I	V beob.	V ber.	$\frac{V}{\text{beob.-ber.}}$
1	— ¹⁾	761	—	—	8	— ¹⁾	655	—	—
2	2103	* 792,6	825,5	—	4	2256	* 664	—	—
8	1304	778,4	777,5	+ 0,9	9	1355	682	684,4	- 2,4
14	713	740,6	741,9	- 1,3	10	1283	682	682,1	- 0,1
19	476	724,4	726,5	- 2,1	15	796	647	643,8	+ 3,2
24	287	718,8	716,3	+ 2,5	20	560	620	626,7	- 0,7
					25	385	614	614,1	- 0,1
$V = 699,0 + 0,06017 I$					$V = 586,1 + 0,0725 I$				

$L = 10 \text{ cm}$					$L = 5 \text{ cm}$				
Nr.	I	V beob.	V ber.	$\frac{V}{\text{beob.-ber.}}$	Nr.	I	V beob.	V ber.	$\frac{V}{\text{beob.-ber.}}$
5	2180	583	—	—	6	2200	496	—	—
11	1351	595	596,5	- 1,5	12	1296	515	516,0	- 1,0
16	844	564	561,2	+ 2,8	17	898	498	494,3	+ 3,7
21	634	545	546,9	- 1,9	22	706	481	483,9	- 2,9
26	460	535	535,0	± 0	27	518	474	473,6	+ 0,4
					$V = 503,6 + 0,0683 I$				
$V = 445,4 + 0,0545 I$									

$L = 1 \text{ cm}$				
Nr.	I	V beob.	V ber.	$\frac{V}{\text{beob.-ber.}}$
7	1980	494	497,0	- 3,0
13	1281	482	475,4	+ 6,6
18	921	466	464,4	+ 1,6
23	722	452	458,2	- 6,2
28	425	450	449,1	+ 0,9
$V = 436,0 + 0,0808 I$				

Bei den grössten Stromstärken Nr. 1—6 war das Kathodenlicht doppelt, d. h. auf beiden Seiten der Kathodenscheibe,

1) Ausserhalb der Scala.

bei den übrigen erstreckte sich das negative Licht nur gegen die Anode hin. Diese Bestimmungen (1—6) sind daher bei Berechnung der Formeln nicht in Rücksicht genommen.

S 11 à 13 (L = 20); S 9 à 8 (L = 15); S 5 à 3½ (L = 10); S 0 (L = 5); NL 20 mm (Nr. 13).

Reihe 6.
70 Stunden n. A.

<i>L = 20 cm</i>			<i>L = 15 cm</i>			<i>L = 10 cm</i>			<i>L = 5 cm</i>			<i>L = 1 cm</i>		
Nr.	<i>I</i>	<i>V</i>	Nr.	<i>I</i>	<i>V</i>	Nr.	<i>I</i>	<i>V</i>	Nr.	<i>I</i>	<i>V</i>	Nr.	<i>I</i>	<i>V</i>
1	202	*866	2	193	*860	3	199	*848	4	191	*845	5	Der Strom geht nicht hindurch.	

NL mehr als 100 mm. *S 6 (L = 20); S 2 (L = 15); S 0 (L = 10).* 600 Elemente. Der Strom geht nur bei Abständen grösser als 18 mm hindurch.

Reihe 7.
77½ Stunden nach A.

Der Strom war discontinuirlich. Erst bei 1000 Elementen erfolgte der Durchgang des Stromes; dabei schlug das Potentialgalvanometer weit über die Scala aus.

S 2 (L = 20); S 0 (L = 15).

Der Druck wurde jetzt wieder gemessen, und zwar ohne dass das Rohr mit der Kugel der Pumpe communicirte. Die Messung ergab 0,752 mm, war also beinahe identisch mit der früheren Messung 0,749 mm. Nachdem die Verbindung zwischen dem Rohr und der Kugel der Pumpe eine Weile hergestellt war, ergab eine neue Druckmessung 0,670 mm. Eine wesentliche Druckverminderung war also eingetreten.

Die neue von dem Strome nicht veränderte Luft, welche jetzt aus der Pumpe in das Rohr hineinströmte, änderte die Verhältnisse wesentlich, wie folgende unmittelbar nach der Druckmessung angestellten Beobachtungen anzeigen.

Reihe 8.
78½ Stunden n. A.

<i>L = 20 cm</i>			<i>L = 15 cm</i>			<i>L = 10 cm</i>			<i>L = 5 cm</i>			<i>L = 1 cm</i>		
Nr.	<i>I</i>	<i>V</i>	Nr.	<i>I</i>	<i>V</i>	Nr.	<i>I</i>	<i>V</i>	Nr.	<i>I</i>	<i>V</i>	Nr.	<i>I</i>	<i>V</i>
1	664	*766	2	792	*695	3	890	*638	4	935	*575	5	907	764

600 Elemente. $S 11\frac{1}{2}$ ($L = 20$); $S 10$ ($L = 15$); $S 3$ ($L = 10$); $S 0$ ($L = 5$).

Versuche mit dem Rohr Nr. 5.

Bei Beginn der Versuche war der Luftdruck 0,315 mm. Nach der Druckmessung wurde das Rohr durch Heben des Quecksilbers gegen die Kugel der Pumpe abgeschlossen.

Reihe 11.

Fig. 3.

$L = 20$ cm					$L = 15$ cm				
Nr.	I	V beob.	V ber.	V beob.-ber.	Nr.	I	V beob.	V ber.	V beob.-ber.
6	506	660,9	659,9	+ 0,6	13	817	610,2	612,6	- 2,4
7	241	638,0	640,8	- 2,8	12	541	588,0	584,7	+ 3,3
8	147,5	635,1	633,4	+ 1,7	11	859	568,3	566,3	+ 2,0
					10	198	548,7	550,0	- 1,3
					9	168	544,9	546,5	- 1,6
$V = 622,5 + 0,07393 I$					$V + 530,0 + 0,1012 I$				

$L = 10$ cm					$L = 5$ cm				
Nr.	I	V beob.	V ber.	V beob.-ber.	Nr.	I	V beob.	V ber.	V beob.-ber.
1	651	449,3	502,0	- 2,7	14	670	477,5	478,9	- 1,4
2	261	468,4	464,2	+ 4,2	15	382	436,9	438,8	+ 3,1
3	217	459,3	459,9	- 0,6	16	257	415,4	414,0	+ 1,4
4	163	453,4	454,6	- 1,2	17	204	402,9	405,9	- 3,0
5	139	452,7	452,8	+ 0,4					
$V = 438,8 + 0,0971 I$					$V = 374,0 + 0,1565 I$				

$L = 1$ cm				
Nr.	I	V beob.	V ber.	V beob.-ber.
20	671	513,2	513,2	± 0,0
21	496	(515,1)	(500,9)	—
19	883	489,4	489,4	+ 0,1
18	169	477,8	477,9	- 0,1
$V = 466,0 + 0,0705 I$				

Bei Nr. 1, 6, 13, 14, 20 war das Kathodenlicht doppelt. Bei Nr. 6 gab das Telephon ein leises Geräusch an; 600 Elemente (bei Nr. 13 700 Elemente). Die Stromstärke wurde wie

S 3

gewöhnlich im Folgenden durch die Veränderung des Widerstandes geändert.

$S\ 9\ (L=20)$; $S\ 6\ (L=15)$; $S\ 3\ (L=10)$; $S\ 0\ (L=5)$.

Von den Reihen 12—15, 17, 18, 20, 21 theile ich hier nicht die Beobachtungen, sondern nur die aus denselben berechneten Formeln mit.

Reihe 12.

1 Tag n. A. der Reihe II.

$$\begin{aligned} L = 20 \quad V &= 658,5 + 0,1388 \ I \\ 15 \quad V &= 561,1 + 0,1674 \ I \\ 10 \quad V &= 469,3 + 0,2053 \ I \\ 5 \quad V &= 391,2 + 0,2616 \ I \\ 1 \quad V &= 498,1 + 0,1344 \ I \end{aligned}$$

Reihe 14.

5 Tage n. A.

$$\begin{aligned} L = 15 \quad V &= 590,3 + 0,0883 \ I \\ 10 \quad V &= 495,0 + 0,1965 \ I \\ 5 \quad V &= 420,2 + 0,2586 \ I \\ 1 \quad V &= 494,4 + 0,6053 \ I \end{aligned}$$

Reihe 17.

13 Tage n. A.

$$\begin{aligned} L = 20 \quad V^* &= 623,5 + 0,395 \ I \\ 15 \quad V^* &= 550,7 + 0,415 \ I \\ 10 \quad V^* &= 423,8 + 0,4225 \ I \\ 3 \quad V^* &= 401,7 + 0,5225 \ I \\ 1 \quad V^* &= 558,5 + 0,830 \ I \end{aligned}$$

Reihe 13.

2 Tage n. A.

$$\begin{aligned} L = 20 \quad V &= 657,2 + 0,1126 \ I \\ 15 \quad V &= 559,9 + 0,1834 \ I \\ 10 \quad V &= 470,2 + 0,2233 \ I \\ 5 \quad V &= 398,9 + 0,2813 \ I \\ 1 \quad V &= 508,8 + 0,2714 \ I \end{aligned}$$

Reihe 15.

6 Tage n. A.

$$\begin{aligned} L = 20 \quad V^* &= 661,8 + 0,1684 \ I \\ 15 \quad V^* &= 568,2 + 0,248 \ I \\ 10 \quad V^* &= 490,1 + 0,252 \ I \\ 5 \quad V^* &= 421,2 + 0,324 \ I \\ 1 \quad V^* &= 552,4 + 0,830 \ I \end{aligned}$$

Reihe 18.

14 Tage n. A.

$$\begin{aligned} L = 20 \quad V^* &= 626,6 + 0,370 \ I \\ 15 \quad V^* &= 546,3 + 0,445 \ I \\ 10 \quad V^* &= 471,2 + 0,515 \ I \\ 5 \quad V^* &= 418,3 + 0,55 \ I \\ 3 \quad V^* &= 408,4 + 0,630 \ I \\ 1 \quad V^* &= 818,3 + 0,604 \ I \end{aligned}$$

Reihe 19a.

19 Tage n. A. Fig. 4 (a).

$L = 5 \text{ cm}$					$L = 3 \text{ cm}$				
Nr.	I	V beob.	V ber.	$\frac{V}{\text{beob.-ber.}}$	Nr.	I	V beob.	V ber.	$\frac{V}{\text{beob.-ber.}}$
8	111	567,7	565,0	+ 2,7	3	114	567,3	567,1	+ 0,2
7	68,5	524,8	529,7	- 4,9	1	76	525,5	527,7	- 2,2
6	23 4	(513,1)	492,2	-	2	36	491,0	486,3	+ 4,7
5	5,7	479,8	477,5	+ 2,3	4	11	457,6	460,4	- 2,8

$$* V = 472,8 + 0,830 \ I$$

$$V = 449,0 + 1,036 \ I$$

Der Druck wurde jetzt wieder gemessen, und zwar ohne dass das Rohr mit der Kugel communicirte. Die Messung ergab 0,309 mm, also 0,006 mm weniger als anfänglich. Die Differenz dürfte von einer Verschiedenheit der Temperatur abhängen. Nachdem die Verbindung zwischen dem Rohr und

der Pumpe einen Augenblick hergestellt war, ergab die neue Druckmessung 0,271 mm. Eine bedeutende Verminderung des Druckes war also eingetreten. Nach der Druckmessung wurde die Verbindung zwischen dem Rohr und der Pumpe frei gelassen. Unmittelbar darnach wurden die Beobachtungen der folgenden Reihe gemacht.

Reihe 19b.

Fig. 4 (b).

$L = 5 \text{ cm}$					$L = 8 \text{ cm}$				
Nr.	I	V beob.	V ber.	V beob.-ber.	Nr.	I	V beob.	V ber.	V beob.-ber.
4	162,8	518,8	521,4	- 2,6	5	162,0	518,2	515,7	+ 2,5
1	87,3	493,7	490,6	+ 3,1	6	106,2	483,8	484,8	- 1,0
2	45,4	471,8	473,5	- 1,7	7	56,1	450,3	457,2	- 6,9
3	42,8	473,9	472,5	+ 1,4	8	15,5	440,2	434,9	+ 5,3
$*V = 455,0 + 0,408 I$					$V = 426,3 + 0,5519 I$				

Nachdem das Gleichgewicht eingetreten war, wurde am folgenden Tage der Druck wieder gemessen. Die Druckmessung ergab 0,232 mm.

Am folgenden Tage wurde das Rohr von der Pumpe abgeschmolzen.

Reihe 20.

307 Tage n. A.

$$\begin{aligned} L = 20 \quad & V = 635,4 + 0,2919 I \\ 15 \quad & V = 565,0 + 0,3424 I \\ 10 \quad & V = 499,5 + 0,3918 I \\ 5 \quad & V = 489,2 + 0,3454 I \\ 3 \quad & V = 464,7 + 0,3882 I \end{aligned}$$

Reihe 21.

370 Tage n. A.

$$\begin{aligned} L = 20 \quad & V = 617,3 + 0,3308 I \\ 15 \quad & V = 588,0 + 0,2831 I \\ 10 \quad & V = 506,3 + 0,3930 I \\ 5 \quad & V = 508,4 + 0,3480 I \end{aligned}$$

Lichterscheinungen.

11. Wie die Versuche zeigen, haben sich die Verhältnisse in der Luft unter der langen Einwirkung des electrischen Stromes wesentlich verändert. Schon die Ansicht der Lichterscheinungen zeigt dieses an. Das negative Licht, welches sich anfänglich im Rohre Nr. 1 nur 5 mm von der Kathode erstreckte, dehnte sich allmählich über 100 mm aus (Reihe 6). Gleichzeitig zog sich das positive Licht zurück und die Anzahl der Schichten, welche in Reihe 2 für $L = 20$ 15 war, wurde bis auf zwei vermindert (Reihe 7). Ähnliches ergeben auch die Versuche mit dem Rohre Nr. 5, obwohl nicht in so

ausgeprägter Weise. Die Lichterscheinung in der Luft ändert sich also durch den Strom in derselben Weise, wie wenn der Druck allmählich vermindert wird.

Wenn neue Luft in das Rohr hineinkommt, kehren die früheren Verhältnisse (wenigstens theilweise) wieder. Das Kathodenlicht zieht sich zusammen und das positive Licht dehnt sich aus; in Reihe 8 traten $9\frac{1}{2}$ Schichten wieder hervor. In dem Maasse, wie die Diffusion vollständiger wurde, zog sich das negative Licht mehr zusammen (Reihe 9 und 10).

12. Was ich hier mit Kathodenlicht oder negativem Licht bezeichnet habe, ist die helle Kathodenschicht, welche bei hinreichender Verdünnung der Luft durch den dunklen Kathodenraum von der Kathode und durch den dunklen Trennungsraum von dem geschichteten positiven Lichte getrennt ist. Das positive und das negative Licht sind also im allgemeinen nicht scharf voneinander getrennt. Mit Hülfe der beweglichen Anode habe ich aber eine scharfe Grenze des positiven Lichtes wahrgenommen. So z. B. war in der Reihe 4 keine Spur von Licht auf der Anode zu sehen, wenn diese sich in dem Abstande von 30,5 mm (oder weniger) von der Kathode befand.¹⁾ Wurde die Anode, wenn auch nur 0,1 mm, entfernt, so trat auf gewissen Theilen ihrer Oberfläche ein schwaches, weisses Lichthäutchen hervor, welches bei weiterem Entfernen sich allmählich über die ganze der Kathode zugekehrten Seite der Anode ausdehnte und gleichzeitig an Intensität und Dicke zunahm. Wenn die Anode 57 mm von der Kathode entfernt war, erstreckte sich das positive Licht, welches die ganze Zeit sich mit der Anode entfernt hatte, bis 4,5 mm von derselben; als aber die Anode weiter entfernt wurde, blieb das Ende des positiven Lichtes an demselben Platze. Als die Anode auf 149 mm Abstand von der Kathode gekommen war, begann das Ende des positiven Lichtes sich ein wenig der Kathode zu nähern. Während des Entfernens der Anode entwickelt sich bekanntlich die eine Schicht nach der anderen

1) Dies stimmt mit einer Beobachtung des Hrn. Goldstein überein. Hr. E. Wiedemann (Wied. Ann. 20. p. 756 (768). 1888) hat dagegen gefunden, dass das positive Licht nie vollständig verschwindet. Es scheint also unter verschiedenen Bedingungen (Druck, Electroden) in dieser Hinsicht verschieden zu sein.

und macht sich von der Anode frei. Dass bei abnehmender Stromstärke das Ende des positiven Lichtes sich der Kathode ein wenig nähert, hat früher schon Hr. Homén¹⁾ beobachtet; dasselbe habe ich manchmal während dieser Versuche wahrgenommen.

Auch die Anzahl der Schichten wechselt ein wenig mit der Stromstärke; sie fällt im allgemeinen bei kleineren Stromstärken grösser aus. In der Reihe 21 war z. B. für $L = 15$

<i>I</i>	511	423,5	276	206
<i>S</i>	2½	3	3	3½
<i>P L</i>	10,4 cm	10,2	9,6	9,5

13. Eine von W. de la Rue und H. Müller²⁾ gemachte Beobachtung steht ohne Zweifel in engem Zusammenhang mit der erwähnten Veränderung der Ausdehnung des negativen und des positiven Lichtes und findet dadurch ihre Erklärung. Einige Geissler'sche Röhren zeigen nämlich anfänglich glänzende Schichten, welche aber auf immer verschwinden, sowie die Röhren einige Zeit im Gebrauch gewesen sind. Zuweilen kann dies wohl auch dadurch geschehen, dass eine grössere Menge occludirter Gase von den Electroden freigemacht wird, wodurch der Druck bedeutend wächst.

Den grossen Einfluss der an den Electroden adhärirenden oder von ihnen absorbierten Gase auf die Lichterscheinungen im Rohr habe ich an folgenden zwei Beispielen gesehen. Jedesmal, wenn die Electroden sich einige Zeit in Gasen von Atmosphärendruck befunden haben und ein niedriger Druck wieder hergestellt wird, haben die Schichten anfänglich ein ganz anderes Aussehen als später gezeigt. Sie sind nämlich anfänglich dünn und schalenförmig und in beträchtlicher Anzahl vorhanden; binnen kurzem zieht sich jedoch die Mehrzahl in die Anode hinein und die übrig gebliebenen dehnen sich aus, sodass sie kugelförmig, ohne scharfen Grenzen, werden. Ein anderer Umstand ist der folgende. Wenn man während des Durchganges des Stromes durch das an der Luftpumpe befestigte Rohr einen Pumpenzug macht, sollte man, da die

1) Homén l. c. 1. p. 128.

2) W. de la Rue u. H. Müller, Phil. Trans. London. (1) 169.
p. 156.

Druckänderung plötzlich erfolgt, eine plötzliche Ausdehnung des negativen Lichtes erwarten, wenn der Druck das einzig Bestimmende wäre. Dies ist jedoch nicht der Fall; das Licht verändert vielmehr ziemlich langsam seine Ausdehnung.

Die allmähliche Änderung der Potentialdifferenz.

14. Gleichzeitig mit der oben erwähnten Ausbreitung des negativen Lichtes geht auch die Potentialdifferenz zwischen den Electroden in die Höhe. Ich habe keinen constanten Endzustand gefunden, obwohl die Beobachtungen über einen beträchtlichen Zeitraum ausgedehnt wurden. Statt dessen wird der Strom discontinuirlieh. Dies war bei jedem Abstande der Electroden bei den Versuchen mit dem Rohr No. 1 der Fall. Auch mit dem Rohr No. 5 zeigt sich eine Andeutung hiervon, indem in den letzten Reihen bei 1 cm Abstand der Strom bei jeder Stromstärke discontinuirlieh war. Bei grösseren Abständen fand sich auch in dieser Reihe wie gewöhnlich ein Gebiet vor, in dem der Strom continuirlieh war. Wurde der Widerstand zu gross oder zu klein genommen, trat Discontinuität ein, d. h. der Telephon ertönte.

In der Reihe 6, wo der Strom discontinuirlieh war, zeigte sich die Potentialdifferenz beinahe unabhängig von dem Abstande der Electroden. Dieses eigenthümliche Verhalten kann jedoch nur scheinbar und eine Folge der Discontinuität sein. Wenn der Strom nicht durch das Rohr hindurchgeht, muss er seinen Weg ausschliesslich durch die Zweigleitung (Fig. 1) nehmen und das Potentialgalvanometer muss dabei einen Ausschlag machen, der der electromotorischen Kraft der ganzen Batterie (der Klemmenspannung) entspricht. Bei dem unmittelbar darauf folgenden Durchgang des Stromes durch das Rohr müsste der Ausschlag der wahren Potentialdifferenz der Electroden entsprechen. Bei discontinuirliehem Strom misst man folglich einen Mittelwerth zwischen beiden, und die beobachtete Potentialdifferenz fällt daher im allgemeinen zu gross aus. Derselbe Uebelstand tritt natürlich auch ein, wenn man statt des Potentialgalvanometers z. B. ein Quadrant-electrometer benutzt.

Nachdem neue Luft aus der Pumpe in das Rohr eingelassen ist, sinkt die Potentialdifferenz bedeutend. War

der Strom vorher discontinuirlich (R. 6, 7), so wurde er zwar nicht gleich continuirlich (R. 8), ging aber bei allen Abständen hindurch, was vorher (R. 6) nicht der Fall war, und die beobachtete Potentialdifferenz zeigt sich nicht mehr von dem Abstand der Electroden unabhängig. In dem Maasse wie die Diffusion vollständiger wird (R. 9, 10), sinkt die Potentialdifferenz allmählich und wird am kleinsten bei dem kleinsten Abstande. In der Reihe 19, Rohr No. 5, tritt die quantitative Veränderung der Potentialdifferenz durch das Hineinlassen frischer Luft deutlicher hervor. Vor und nach der Herstellung der Verbindung zwischen der Pumpe und dem Rohr, liess sich die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Stromstärke für $L = 3$ durch die in Fig. 4 graphisch dargestellten Ausdrücke:

$$V = 449,0 + 1,036 \cdot I \text{ Volt}$$

und

$$V = 426,3 + 0,5519 \cdot I \text{ Volt}$$

wiedergegeben. Dies entspricht einer Aenderung von 22,7 Volt und 484000 Ohms, da I in 10^{-6} Ampères ausgedrückt ist. Für $L = 5$ cm waren die Aenderungen 17,8 Volt und 422000 Ohm. im Mittel also etwa 20 Volt und 450000 Ohm.

Aus dem, was früher über die Lichterscheinungen gesagt ist, wissen wir, dass das positive Licht sich bedeutend ausdehnte, während das negative Licht sich gegen die Kathode hinzog. Der dunkle Kathodenraum zieht sich also zusammen, wenn frische Luft hineingelassen wird, und hierin hat man zweifelsohne die Ursache der Verminderung der Potentialdifferenz zu suchen, da bei diesem Abstande kein positives Licht vorhanden war. Das Glimmlicht (und der Trennungsraum) stellt keine grossen Hindernisse der Entladung entgegen, im Mittel 11 Volt pro Centimeter bei sehr schwachen Strömen, wie man es aus den Differenzen der Formeln für $L = 5$ und $L = 3$ aus den Reihen 17—20 findet. Dass in der Nähe der Kathode mächtige Hindernisse gegen den Strom auftreten, hat Hittorf¹⁾ schon 1869 durch Versuche mit einander nahe gegenüberstehenden, festen Electroden erwiesen und Hr. E. Wiedemann²⁾ zeigte 1883, dass der dunkle Kathoden-

1) Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 1 u. 197. 1869.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 20. p. 771, 1883.

raum der positiven Entladung einen grossen Widerstand entgegensezte. Die Natur dieses Hindernisses geht aus den Vorgängen hervor, indem es aus zwei Theilen besteht, von welchen der eine in Volt, der andere in Ohm zu messen ist. Dies ist auch der Fall mit dem, was Hr. Homén den Uebergangswiderstand an der Kathode nennt. Er bestimmt denselben durch Extrapolation zu 0 cm Abstand zwischen den Electroden. Aus dem Vorstehenden ergibt sich wohl, dass dieser sogenannte Uebergangswiderstand nicht auf die unmittelbare Nähe der Kathode beschränkt sein kann, sondern seinen Sitz in dem ganzen dunklen Kathodenraum hat. Die bedeutende Energiemenge, welche durch die Kathodenstrahlen fortgeführt wird und welche sich zuweilen durch die Phosphorescenz und Erwärmung der Glaswände kundgibt, muss allerdings unmittelbar an der Kathodenoberfläche erzeugt werden, da die Kathodenstrahlen selbst dort ihren Ursprung nehmen. Hr. Warburg¹⁾ hat das normale Kathodengefälle — d. h. die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und einem Punkt der äusseren sichtbaren Grenze des negativen Glimmlichtes bei nicht ganz mit Glimmlicht bedeckter Kathode — in reinen Gasen im allgemeinen von der Stromstärke unabhängig, nur in einzelnen Fällen von der Stromstärke abhängig gefunden.

Die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Stromstärke.

15. In den ersten Beobachtungen, wo noch occludirte Gase aus den Electroden freiemachen werden, zeigt sich keine Regelmässigkeit in der Beziehung zwischen der Potentialdifferenz und der Stromstärke. In der Reihe 4 und in den Versuchen mit dem Rohr No. 5 ist die Gesetzmässigkeit auffallend. Trotz der stetigen, langsamen Veränderungen der Potentialdifferenz erweist sie sich in den einzelnen Beobachtungsreihen als eine lineare Function der Stromstärke:

$$V = a + b I.$$

Hier hat a die Dimension einer electromotorischen Kraft und b die eines Widerstandes. a bedeutet die Potentialdifferenz

1) Warburg, Wied. Ann. 31. p. 545. 1887; Wied. Ann. 40. p. 2. 1890 und Wied. Ann. 45. p. 1. 1892.

der Electroden bei unendlich kleiner Stromstärke und gibt also die kleinste electromotorische Kraft an, die überhaupt einen Strom durch das Rohr senden kann. — Wenn in eine Strombahn eine Strecke verdünnter Luft eingeschaltet ist, berechnet man also die Stromstärke nach der Formel:

$$i = \frac{E - a}{R + b},$$

wo E die electromotorische Kraft der Batterie, und R der Widerstand der festen oder flüssigen Leiter ist.

Die 84 Formeln, welche nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet sind, schliessen 135 Beobachtungen ein. Die Abweichungen zwischen den beobachteten und den nach den linearen Formeln berechneten Werthen betragen oder überschreiten nur in 8 Fällen 1 Proc. des beobachteten Werthes, und die Hälfte liegt unter 0,3 Proc. In den 18 Formeln, welche durch graphische Interpolation erhalten sind, sind die Abweichungen von ungefähr derselben Grössenordnung.

Man kann hier vielleicht bemerken, dass die Anzahl der Beobachtungen in jeder Reihe zu gering sei, und dass die Stromstärke innerhalb zu enger Grenzen variire. Wenn man aber viele Beobachtungen in einer Reihe anstellt, nehmen sie eine beträchtliche Zeit in Anspruch, und es wäre zu befürchten, dass eine dauernde Änderung der Potentialdifferenz, die früher besprochen ist, eintrete. Das Gebiet der Stromstärke wurde in vielen Fällen durch die erwähnte Discontinuität bedingt. Aber auch wenn diese nicht vorhanden wäre, so ist zu bemerken, dass starke Ströme oft die ganze Erscheinung wesentlich ändern, sodass die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Stromstärke complicirter erscheint, als sie tatsächlich ist. Erstens steigt die Temperatur der Kathode. Schon bei den schwachen von mir benutzten Stromstärken, die sich nur selten über 0,002 Amp. beliefen, habe ich zuweilen gewisse Theile der Kathodenscheibe glühen sehen. Durch die erwähnten Untersuchungen von Hittorf ist es aber bekannt, dass das Kathodengefälle bei einer durch geeignete Anordnungen weissglühenden Kathode beinahe Null ist. Die Temperatursteigerung der Kathode muss daher die Potentialdifferenz verringern. Niemand zweifelt wohl daran, dass die Potentialdifferenz zwischen den Endpunkten eines

Metalldrahtes der Stromstärke proportional wächst, aber eine direkte Messung derselben, bei der die Stromstärke innerhalb weiter Grenzen variierte, sollte auf Grund der Erwärmung des Drahtes nicht dieses, sondern ein sehr complicirtes Resultat liefern. Zweitens werden die Electroden durch starke Ströme von occludirten Gasen befreit, wodurch die folgenden Beobachtungen eventuell mit den vorhergehenden nicht vergleichbar sind.

In den Fig. 2 und 3 sind die Beobachtungen der Reihen 4 und 11 als Beispiele graphisch dargestellt, indem die Stromstärken als Abscissen, die Potentialdifferenzen als Ordinaten, genommen sind. Die Punkte geben die Beobachtungen an, die Geraden entsprechen den berechneten Gleichungen.

16. *Die Geraden, welche die Beziehung zwischen der Stromstärke und der Potentialdifferenz in derselben Reihe, aber bei ungleichen Abständen der Electroden, darstellen, sind nicht parallel.* Ehe die Luft von dem Strome verändert ist, sind die Abweichungen von dem Parallelismus nur gering — in Ueber-einstimmung mit den Resultaten des Hrn. Homén (Fig. 2 und 3).

Je nachdem die Luft von dem Strom verändert worden ist, treten die Abweichungen immer deutlicher hervor (z. B. R. 17, 18). Der Winkelcoefficient b ist im allgemeinen am kleinsten, wenn die Anode sich in der grössten Entfernung ($L = 20$) von der Kathode befindet, wenn also das positive Licht am besten entwickelt ist. Er nimmt stetig zu, wenn die Anode der Kathode sich nähert. In den ersten Reihen war bei $L = 1$ der Winkelcoefficient wohl beträchtlich kleiner als bei $L = 5$, er wächst aber nach und nach weit schneller bei $L = 1$ als bei den übrigen Abständen. Nimmt man die Abstände L als Abscissen, die Winkelcoefficienten b als Ordinaten und bindet die derselben Reihe zugehörigen Punkte zusammen, so zeigen diese gebrochenen Linien zwar recht grosse Unregelmässigkeiten, sie scheinen aber im positiven Lichte (zwischen $L = 10$ und $L = 20$) sich geraden Linien zu nähern, welche einen stumpfen Winkel mit der positiven L -Axe bilden. Daraus folgt, dass $db/dL = -k^2$ ist, wo k eine Constante bedeutet.

17. Aus dem eben Erwähnten ergiebt es sich, dass die

Differenz zweier Potentialdifferenzen, welche ungleichen Abständen der Electroden zugehören, von der Stromstärke abhängig ist. Aus den Formeln, welche für $L = 20$, ($L = 15$) und $L = 10$ gelten, berechnet man folgende Werthe des Gefälles dV/dL oder der Potentialdifferenz pro Centimeter im positiven Licht:

Reihe 11:	18,4	-	0,002 I	Volt
" 12:	18,4	-	0,007 I	"
" 13:	18,7	-	0,011 I	"
" 15:	17,2	-	0,008 I	"
" 17:	16,6	-	0,004 I	"
" 18:	15,5	-	0,015 I	"
" 20:	13,6	-	0,010 I	"
" 21:	11,1	-	0,006 I	"

Hieraus ergiebt sich

1) Das Gefälle hat bei constanter Stromstärke allmählich entschieden abgenommen.

2) Das Gefälle nimmt mit wachsender Stromstärke ab.

In reinen Gasen hat, wie früher erwähnt ist, Hittorf das Gefälle von der Stromstärke unabhängig gefunden. Auch Hr. Homén zieht aus seinen Versuchen in der Luft den Schluss, dass das Gefälle von der Stromstärke unabhängig sei, er bemerkt aber ¹⁾, „dass der Widerstand (die Potentialdifferenz) bei diesem Druck (0,30 mm) mit der Stromstärke wächst, so dass die Beobachtungen eine nur relative Bedeutung haben. Dasselbe ist bei den Versuchen mit Platinelectroden bei noch höheren Drucken der Fall, wofür diese Beobachtungen nicht in die Tabelle eingeführt sind.“ Uebrigens sind die Änderungen des Gefälles mit der Stromstärke nicht sehr gross.

Die Folgerung 2) beruht indessen auf der Annahme, dass das Gefälle in der Nähe der Kathode, in dem Glimmlicht und im Trennungsraum völlig unverändert sei, wenn der Abstand der Electroden 10 cm oder 20 cm beträgt. Man könnte glauben, dass ein derartiger Einfluss auch bei grösseren Abständen der Electroden sich geltend mache, wie wenn die Electroden einander sehr nahe kommen. Ich habe eine solche Annahme jedoch nicht hinreichend begründet finden können.

1) Homén, l. c. 3. p. 22.

In der Reihe 11 ist das Gefälle bei den Stromstärken 0 und $500 \cdot 10^{-6}$ Amp. 18,4 und 17,2 Volt. Dies stimmt ganz gut mit dem Werthe 18 Volts überein, welchen Hr. Homén für frische Luft bei dem Druck 0,30 mm zwischen Platin-electroden angibt.

18. Für eine Stromstärke $200 \cdot 10^{-6}$ Amp. habe ich die Potentialdifferenzen der Electroden in den Reihen 11—21 bei verschiedenen Abständen berechnet. Die Zunahme der Potential-differenz seit dem Beginn der Versuche mit dem Rohr No. 5 ergiebt sich aus folgender Tabelle.

Zuwachs der Potentialdifferenz in Volts seit Reihe 11.

Reihe	$L = 20$ cm	$L = 15$ cm	$L = 10$ cm	$L = 5$ cm	$L = 1$ cm
12	44,0	44,4	52,2	88,2	45,0
13	42,4	46,4	56,7	49,9	83,1
14	—	57,9	76,1	66,6	135,5
15	58,3	66,6	82,3	80,7	138,4
17	65,2	88,5	100 (?)	103,0	244,5
18	63,3	85,1	116,0	123,0	459,1
20	56,5	83,3	119,7	153,0	—
21	46,2	94,4	126,7	172,7	—

Man findet, dass der *Zuwachs der Potentialdifferenz von dem Abstande der Electroden abhängig ist, und dass derselbe bei grösseren Abständen kleiner ist.*

Bei $L = 10$ fällt der Zuwachs ein wenig zu gross aus, wahrscheinlich aus dem Grunde, dass in der Reihe 11 die ersten Beobachtungen für $L = 10$ gemacht worden. Berechnet man den Zuwachs von der Reihe 12, so verschwindet diese Anomalie und der Zuwachs ist ohne Ausnahme grösser bei geringerem Abstand.

Dieses eigenthümliche Verhalten führt mit sich, dass der Strom bisweilen (R. 6) eine kurze Luftstrecke nicht durchzusetzen vermag, obwohl er bei Benutzung derselben Anzahl Elemente ohne Schwierigkeit mehrfach längere Strecken durchgeht. Die Erklärung findet sich indessen darin, dass das Gefälle in der Nähe der Kathode zugenommen, in dem positiven Lichte aber abgenommen hat. Bei hinreichender Ausdehnung des positiven Lichtes kann diese Abnahme den Zuwachs des Kathodengefälles compensiren, und man bekommt daher zu-

weilen bei den grössten Abständen kleinere Werthe der Potentialdifferenz ($R = 2-4$, $L = 20$) als anfänglich. Wenn die Anode in das Glimmlicht eindringt, übt sie einen hemmenden Einfluss auf die Ausdehnung desselben aus; jedes derartige Hinderniss ist, wie Hittorf¹⁾ gezeigt hat, mit einer Vergrösserung der Potentialdifferenz verbunden.

Dass der Widerstandsfactor b abnimmt (16), wenn das positive Licht eine grössere Ausdehnung bekommt, ist eine natürliche Folge des erwähnten Abnehmens des Gefälles im positiven Licht mit wachsende Stromstärke.

Chemische Änderung der Luft.

19. Es ist einleuchtend, dass die erwähnten allmählichen Änderungen der Lichterscheinungen und der Potentialdifferenz wie auch des Druckes die Folge einer chemischen Veränderung des Gasinhaltes im Rohre sind. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass die früheren Verhältnisse theilweise zurückkehren, wenn kleine Mengen Luft mit der benutzten gemischt werden.

Die chemischen Veränderungen, welche eingetreten sein können, sind folgende:

1. Der Sauerstoff der Luft kann in Ozon umgewandelt werden. Dadurch kann der Druck höchstens um 7 Proc. vermindert werden. Die Anfangsdrücke 0,749 mm und 0,309 mm sollten hierdurch zu 0,697 und 0,288 mm bez. sinken. Die Druckverminderung ist indessen grösser, besonders, wenn man berücksichtigt, dass die Drücke 0,670 mm und 0,232 mm beobachtet wurden, nachdem die Verbindung zwischen dem Rohr und der Kugel der Pumpe hergestellt war. Das Volumen der Kugel war grösser als das jedes Rohres und die Luft in der Kugel war völlig unverändert.

2. Ein Theil des Sauerstoffs der Luft verbindet sich mit Quecksilber oder der Substanz der Electroden (Platin, Gold).

3. Der Sauerstoff verbindet sich mit dem Stickstoff.

4. Der Stickstoff verbindet sich mit sich selbst; es ist wahrscheinlich, dass solche Verbindungen existiren, sie sind aber noch nicht im stabilen Zustande bekannt.

1) Hittorf, Wied. Ann. 21. p. 90. 1884.

Die Bildung der Oxyde von Quecksilber und Platin oder Gold kann schwerlich die grosse Ausdehnung des Kathodenlichtes erklären. Auch wenn aller Sauerstoff in feste Oxyde aufgegangen wäre, sollte der zurückbleibende Stickstoff einen Druck von etwa 0,6 mm im Rohre Nr. 1 haben, aber durch diese kleine Druckverminderung nimmt das Kathodenlicht nur unbedeutend an Ausdehnung zu. Es bleibt also die Vereinigung von Sauerstoff und Stickstoff übrig, wenn auch die Bildung kleiner Mengen fester Oxyde nicht ausgeschlossen ist. Es ist ja bekannt, dass Salpetersäure in der Luft durch electrische Entladungen gebildet wird; dass Stickoxyd in geschlossenen Röhren durch die Entladungen einer Holtz'schen Maschine (ohne Condensatoren) oder des Inductoriums von Ruhmkorff gebildet wird, ist durch directe Versuche von Ångström und Thalén¹⁾ nachgewiesen. Stickoxyd wird in Sauerstoff bei Gegenwart von Wasserdampf grössttentheils zu Salpetersäure, bei der Abwesenheit von Wasser zu Unter-salpetersäure (bez. salpetrige Säure) oxydiert. Da bei meinen Versuchen die Luft der Röhre immer mit Phosphorsäure-anhydrid in Berührung stand, ist anzunehmen, dass die gebildeten Oxydationsstufen des Stickstoffs Stickoxyd oder Unter-salpetersäure sind. In dem sehr lichtschwachen Spectrum des positiven Lichtes habe ich mit Sicherheit die meisten der charakteristischen Banden des NO wiedergefunden, wie sie in der Spectraltafel von Thalén (l. c.) angegeben sind.

Es ist bemerkenswerth, dass die grosse Steigerung des Kathodengefälles auch dann eintritt, wenn der Sauerstoff in sehr kleinen Mengen, als Verunreinigung des Stickstoffs, vorkommt, wie die Versuche von Warburg zeigen. Nach dem Fortschaffen der letzten Reste des Sauerstoffs durch nascirendes Natrium ergab sich das Kathodengefälle völlig constant.²⁾ Dieses Verhalten dürfte bei Spectralversuchen mit Stickstoff von Wichtigkeit sein.

1) A. J. Ångström u. T. R. Thalén, *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsal.* (8) 9. p. 19. 1875.

2) Warburg, *Wied. Ann.* 40. p. 1890.

9. Ueber die Zustandsgleichung der Körper und die absolute Temperatur; von B. Weinstein.

Theoretischer Theil.

Im Schlussabschnitt einer im 27. Bande von Wiedemann's Annalen für Physik, p. 544 ff. veröffentlichten Untersuchung über Capillarität habe ich darauf hingewiesen, dass die von Gauss in seiner Theoria fluidorum in statu aequilibrii angegebenen Methoden sich auf die Ableitung der Zustandsgleichungen der Körper anwenden lassen.

Das Nachfolgende enthält einen Versuch dazu, den ich hauptsächlich aus dem Grunde unternommen habe, weil mir die Entwickelungen, die van der Waals in seiner bekannten ersten Arbeit über die Continuität des gasförmigen und des flüssigen Zustandes gegeben hat, für die Wichtigkeit des Gegenstandes nicht hinlänglich genau und nicht allgemein genug erschienen und weil ich glaube, dass man für die Zustandsgleichung der Körper vollständigere Formeln angeben kann, als es von van der Waals geschehen ist.

Den Ausgangspunkt bildet wie in der Arbeit von van der Waals der Clausius'sche Satz vom mittleren Virial. Dieser Satz enthält wesentlich die Zustandsgleichung der Körper in allgemeinster Form, aus ihm sind die speciellen Zustandsgleichungen durch gehörige Ausrechnung des mittleren Virials abzuleiten.

Ist eine Reihe von Körpertheilchen in stationärer Bewegung begriffen, in dem von Clausius definirten Sinne, und bezeichnet T die kinetische Energie dieser Bewegung, während X_i, Y_i, Z_i die Componenten der inneren, X_e, Y_e, Z_e die der äusseren auf die Theilchen wirkenden Kräfte, x, y, z die Coordinaten eines Theilchens angeben, so ist nach dem bezeichneten Satz:

$$\bar{T} = -\frac{1}{2} \Sigma (\bar{X}_e x + \bar{Y}_e y + \bar{Z}_e z) - \frac{1}{2} \Sigma (\bar{X}_i x + \bar{Y}_i y + \bar{Z}_i z).$$

Die Striche über den Grössen bedeuten, dass von diesen die mittleren Beträge innerhalb derjenigen Zeit zu wählen sind, welche mindestens ausreicht, um die Bewegung der Theilchen

hinreichend oft in jeder Hinsicht wechseln zu lassen. Die Grössen auf der rechten Seite sind das äussere, bez. innere mittlere Virial. Clausius¹⁾ hat darauf hingewiesen, dass dieser Satz auch für beliebige Componenten der Bewegung, sowie für jede beliebige Zahl der Theilchen angewendet werden kann, falls eben die Bewegung nach jeder Richtung und für jedes Theilchen stationär ist. Der Satz, der nur als Näherungsformel aufzufassen ist, wird um so richtigere Ergebnisse liefern, je mehr Glieder man aufnimmt, wodurch die Bewegung sich in sich ausgleichen kann. Die grösste Genauigkeit kommt ihm also zu, wenn man ihn auf alle im System vorhandenen sich einzeln bewegenden Theile erstreckt und die gesammte Bewegung in Rechnung stellt. Dieses führt auf den Gedanken, ihn auf die Gesamtheit der einzelnen Atome zu beziehen, nicht blos auf diejenige der Moleküle. Aus Clausius Abhandlung ist nicht recht zu ersehen, ob die Summen bei ihm über die Atome oder die Moleküle auszudehnen sind, da er zwar zwischen beiden scharf unterscheidet, bei Ableitung des Satzes selbst jedoch nicht klar hervortreten lässt, welche von ihnen er meint, der Satz ist für beide annähernd richtig. Wir werden im Folgenden alles auf die Atome beziehen, also unter \bar{T} die mittlere kinetische Energie aller Atome eines Körpers unter $X_i, Y_i, Z_i; X_e, Y_e, Z_e$, die Componenten der auf die Atome wirkenden inneren bez. äusseren Kräfte, unter x, y, z die Coordinaten der Atome und unter Σ eine Summation über alle Atome verstehen.

Wie Clausius aus diesem Satze die Zustandsgleichung der idealen Gase und van der Waals die nach ihm benannte weitergehende, auch auf Flüssigkeiten sich beziehende Zustandsgleichung abgeleitet hat, ist bekannt. Ich werde die van der Waals'sche Ableitung später kritisiren, nachdem ich gezeigt habe, zu welchen Gleichungen man gelangt, wenn man die Zahl der Vernachlässigungen auf das möglich geringste Maass einschränkt und die nicht zu umgehenden erst dann einführt, wenn man ihrer durchaus bedarf. Wegen der Grundlagen der hier zu gebenden analytischen Entwickelungen muss ich auf meine im Eingange dieser Abhandlung genannte Arbeit

1) Clausius, Pogg. Ann. 112. p. 130.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 53.

9. Ueber die Zustandsgleichung der Körper und die absolute Temperatur; von B. Weinstein.

Theoretischer Theil.

Im Schlussabschnitt einer im 27. Bande von Wiedemann's Annalen für Physik, p. 544 ff. veröffentlichten Untersuchung über Capillarität habe ich darauf hingewiesen, dass die von Gauss in seiner Theoria fluidorum in statu aquilibrii angegebenen Methoden sich auf die Ableitung der Zustandsgleichungen der Körper anwenden lassen.

Das Nachfolgende enthält einen Versuch dazu, den ich hauptsächlich aus dem Grunde unternommen habe, weil mir die Entwickelungen, die van der Waals in seiner bekannten ersten Arbeit über die Continuität des gasförmigen und des flüssigen Zustandes gegeben hat, für die Wichtigkeit des Gegenstandes nicht hinlänglich genau und nicht allgemein genug erschienen und weil ich glaube, dass man für die Zustandsgleichung der Körper vollständigere Formeln angeben kann, als es von van der Waals geschehen ist.

Den Ausgangspunkt bildet wie in der Arbeit von van der Waals der Clausius'sche Satz vom mittleren Virial. Dieser Satz enthält wesentlich die Zustandsgleichung der Körper in allgemeinstter Form, aus ihm sind die speciellen Zustandsgleichungen durch gehörige Ausrechnung des mittleren Virials abzuleiten.

Ist eine Reihe von Körpertheilchen in stationärer Bewegung begriffen, in dem von Clausius definirten Sinne, und bezeichnet T die kinetische Energie dieser Bewegung, während X_i , Y_i , Z_i die Componenten der inneren, X_e , Y_e , Z_e die der äusseren auf die Theilchen wirkenden Kräfte, x , y , z die Coordinaten eines Theilchens angeben, so ist nach dem bezeichneten Satz:

$$\bar{T} = -\frac{1}{2} \sum (\bar{X}_e x + \bar{Y}_e y + \bar{Z}_e z) - \frac{1}{2} \sum (\bar{X}_i x + \bar{Y}_i y + \bar{Z}_i z).$$

Die Striche über den Grössen bedeuten, dass von diesen die mittleren Beträge innerhalb derjenigen Zeit zu wählen sind, welche mindestens ausreicht, um die Bewegung der Theilchen

hinreichend oft in jeder Hinsicht wechseln zu lassen. Die Grössen auf der rechten Seite sind das äussere, bez. innere mittlere Virial. Clausius¹⁾ hat darauf hingewiesen, dass dieser Satz auch für beliebige Componenten der Bewegung, sowie für jede beliebige Zahl der Theilchen angewendet werden kann, falls eben die Bewegung nach jeder Richtung und für jedes Theilchen stationär ist. Der Satz, der nur als Näherungsformel aufzufassen ist, wird um so richtigere Ergebnisse liefern, je mehr Glieder man aufnimmt, wodurch die Bewegung sich in sich ausgleichen kann. Die grösste Genauigkeit kommt ihm also zu, wenn man ihn auf alle im System vorhandenen sich einzeln bewegenden Theile erstreckt und die gesammte Bewegung in Rechnung stellt. Dieses führt auf den Gedanken, ihn auf die Gesamtheit der einzelnen Atome zu beziehen, nicht blos auf diejenige der Moleküle. Aus Clausius Abhandlung ist nicht recht zu ersehen, ob die Summen bei ihm über die Atome oder die Moleküle auszudehnen sind, da er zwar zwischen beiden scharf unterscheidet, bei Ableitung des Satzes selbst jedoch nicht klar hervortreten lässt, welche von ihnen er meint, der Satz ist für beide annähernd richtig. Wir werden im Folgenden alles auf die Atome beziehen, also unter \bar{T} die mittlere kinetische Energie aller Atome eines Körpers unter $X_i, Y_i, Z_i; X_e, Y_e, Z_e$, die Componenten der auf die Atome wirkenden inneren bez. äusseren Kräfte, unter x, y, z die Coordinaten der Atome und unter Σ eine Summation über alle Atome verstehen.

Wie Clausius aus diesem Satze die Zustandsgleichung der idealen Gase und van der Waals die nach ihm benannte weitergehende, auch auf Flüssigkeiten sich beziehende Zustandsgleichung abgeleitet hat, ist bekannt. Ich werde die van der Waals'sche Ableitung später kritisiren, nachdem ich gezeigt habe, zu welchen Gleichungen man gelangt, wenn man die Zahl der Vernachlässigungen auf das möglich geringste Maass einschränkt und die nicht zu umgehenden erst dann einführt, wenn man ihrer durchaus bedarf. Wegen der Grundlagen der hier zu gebenden analytischen Entwickelungen muss ich auf meine im Eingange dieser Abhandlung genannte Arbeit

1) Clausius, Pogg. Ann. 112. p. 180.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 53.

verweisen. Die in dieser Abhandlung angeführten Seitenzahlen beziehen sich auf die dieser Arbeit.

Das äussere mittlere Virial lassen wir zunächst außer Betracht. Das mittlere innere Virial bezeichnen wir mit \bar{V}_i . Die Berechnung dieses mittleren inneren Virials hängt von den Annahmen ab, die man in Bezug auf die innere Beschaffenheit der Körper macht. Da hierüber nur Vermuthungen aufgestellt werden können, ist es gut die Rechnung von verschiedenen Annahmen aus auszuführen, um mehrere Gleichungen zu gewinnen, aus denen die der Erfahrung am besten entsprechende ausgewählt werden kann.

1. Die erste Annahme, die wir der Berechnung zu Grunde legen, sei die, dass diese Berechnung so ausgeführt werden darf, als ob der Körper, um den es sich handelt, aus continuirlich mit gleichmässiger Dichte vertheilter Substanz besteht. Diese Dichte sei ϱ ; mit $d v, d v'$ bezeichnen wir Raumelemente des Körpers, mit K die zwischen ihnen wirkende Kraft, von welcher wir voraussetzen, dass sie allein von der Entfernung der betreffenden Körpertheilchen abhängt. Setzen wir:

$$-\int \limits_r K d r = F(r),$$

so wird das mittlere innere Virial, weil in diesem Falle jeder beliebige Zustand zugleich der mittlere ist,

$$(Ia) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{V}_i = -\frac{\varrho^3}{4} \left[\iiint_v x \left(\iiii_v \frac{\partial F}{\partial x} d v' \right) d v \right. \\ \left. + \iiint_v y \left(\iiii_v \frac{\partial F}{\partial y} d v' \right) d v + \iiint_v z \left(\iiii_v \frac{\partial F}{\partial z} d v' \right) d v \right], \end{array} \right.$$

oder indem

$$\iiii_v F d v' = L, \quad \frac{x^3 + y^3 + z^3}{2} = \mu$$

gesetzt wird,

$$(Ib) \quad \bar{V}_i = -\frac{\varrho^3}{4} \iiii_v \left(\frac{\partial L}{\partial x} \frac{\partial \mu}{\partial x} + \frac{\partial L}{\partial y} \frac{\partial \mu}{\partial y} + \frac{\partial L}{\partial z} \frac{\partial \mu}{\partial z} \right) d v.$$

Nach dem Green'schen Satz ist, falls U, V zwei Functionen von x, y, z bedeuten und $-A$ als Abkürzung für die Operation

$$\frac{\partial^3}{\partial x^3} + \frac{\partial^3}{\partial y^3} + \frac{\partial^3}{\partial z^3}$$

dient, für jeden einfach zusammenhängenden Raum v , der von einer Fläche S eingeschlossen wird, deren nach Aussen gerichtete Normale n ist,

$$(a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \iiint_v \left(\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial V}{\partial z} \right) dv \\ = \iiint_v (U \Delta V) dv + \iint_S U \frac{\partial V}{\partial n} dS, \end{array} \right.$$

so lange die Integrale überhaupt einen Sinn haben. Hiernach wird, indem wir $U = L$, $V = \mu$ setzen und beachten, dass dann $\Delta V = -3$ ist,

$$(Ic) \quad \bar{V}_i = \frac{3}{4} \varrho^2 \iiint_v L dv - \frac{\varrho^2}{4} \iint_s L \frac{\partial \mu}{\partial n} dS.$$

Führen wir jetzt zwei Functionen $P(r)$ und $Q(r)$ ein, welche durch die Gleichungen bestimmt sind:

$$(1) \quad P(r) = - \int_r^{\delta_1} \alpha^2 F(\alpha) d\alpha, \quad Q(r) = - \int_r^{\delta_2} P(\beta) d\beta = + \int_r^{\delta_2} d\beta \int_{\beta}^{\delta_1} \alpha^2 F(\alpha) d\alpha,$$

so ist nach Gauss¹⁾:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \iiint_v L dv = \iiint_v dv \iiint_v F dv' = 4\pi v P(o) - \pi S Q(o) \\ + \iint_s dS \iint_{S'} dS' \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{Q(r)}{r^2}, \end{array} \right.$$

dS' und n' sind ein Flächenelement und eine Normale der gleichen Fläche S ; δ_1 , δ_2 sind so gewählt, dass für sie die Integrale P und Q verschwinden. Ferner haben wir

$$\iint_s L \frac{\partial \mu}{\partial n} dS = \iint_s \frac{\partial \mu}{\partial n} dS \left(\iiint_v F dv' \right)$$

also zufolge der Entwicklung auf p. 563.

$$(3) \quad \iint_s L \frac{\partial \mu}{\partial n} dS = \iint_{S'} dS' \left(\iint_s \frac{\partial \mu}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{P(r)}{r^2} dS \right).$$

1) Gauss, vgl. auch die Entwicklung in meiner bereits genannten Arbeit p. 562—568.

Es wird hiernach das innere Virial:

$$(Id) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{V}_i = \frac{3}{4} \varrho^2 \left[4 \pi v P(o) - \pi S Q(o) + \iint_S dS \iint_{S'} dS' \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{Q(r)}{r^2} \right. \\ \left. - \frac{1}{3} \iint_S dS \iint_{S'} dS' \frac{\partial \mu}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{P(r)}{r^2} \right]. \end{array} \right.$$

Die Doppelflächenintegrale sind auf die Oberfläche des Körpers zu beziehen. Gauss hat nachgewiesen, dass das erste Flächenintegral unter Zugrundelegung der bekannten Annahmen über die Molecularkräfte, falls der Körper keine unendlich dünnen Lamellen bildet und keine Sprünge in seinem Innern hat, verschwindend klein ist gegen die anderen Glieder. Von dem zweiten Flächenintegral das nämliche einzusehen ist leicht. Lassen wir also beide Flächenintegrale fort, so wird¹⁾:

$$(Ie) \quad \bar{V}_i = 3 \pi \varrho^2 v P(o) - \frac{3}{4} \pi \varrho^2 S Q(o)$$

Die innere potentielle Energie ist nach Gauss:

$$(IIa) \quad \bar{U}_i = 2 \pi \varrho^2 v P(o) - \frac{1}{2} \pi \varrho^2 S Q(o),$$

woselbst alle Grössen genau die nämliche Bedeutung haben, wie die gleichbezeichneten in den vorstehenden Entwickelungen. Wir bekommen hiernach:

$$(III) \quad \bar{V}_i = \frac{3}{2} \bar{U}_i.$$

Das innere Virial ist also in diesem Falle gleich $\frac{3}{2}$ von der inneren potentiellen Energie, genau so, wie das von einem äusseren Druck herrührende äussere Virial nach Clausius gleich ist $\frac{3}{2}$ von der diesem Druck entsprechenden Energie. Setzen wir noch:

$$(2) \quad K_G = 2 \pi \varrho^2 P(o), \quad H_G = \pi \varrho^2 Q(o),$$

so wird

$$(Ih) \quad \bar{V}_i = \frac{3}{2} (K_G v - \frac{1}{2} H_G S),$$

$$(IIb) \quad \bar{U}_i = (K_G v - \frac{1}{2} H_G S).$$

1) Zu demselben Werth gelangt man, wenn man das innere Virial durch den Clausius'schen Ausdruck $- \frac{1}{2} \sum r (\partial F / \partial r)$ darstellt, wo $\partial F / \partial r$ die Kraft zweier um r abstehender Theilchen auf einander ausübt. Doch gibt es auch noch andere Näherungsformeln.

K_g und H_g sind die Gauss'schen Capillaritätsconstanten. Die Discussion dieser Formeln folgt später, ich gehe sogleich zu der zweiten Berechnungsweise über.

2. Es mögen also die Körper aus getrennten Molekülen bestehen, die ihrerseits wieder aus Atomen zusammengesetzt sind. Moleküle und Atome sollen sich in stationärer Bewegung befinden. Die Moleküle können zwar Atome unter einander austauschen, durchschnittlich sollen sie jedoch aus den gleichen Atomen bestehen. Auch soll durchschnittlich jedes Molekül seine Masse unverändert beibehalten. Dieses kann man zugestehen, auch wenn man, wie es neuerdings geschieht, von einer absoluten Unveränderlichkeit der Moleküle absieht und stetig vor sich gehende Dissociationen und Bindungen annimmt. Ich berechne das Virial des Körpers aus dem Virial seiner einzelnen Theile, der Moleküle, indem ich voraussetze, dass man über Moleküle genau so gut integriren darf, wie über ausgedehnte Körper. Wenn eine solche Voraussetzung befremdlich erscheinen sollte, so sei daran erinnert, dass begrifflich dem jedenfalls nichts im Wege steht, da ja die mathematischen Elemente der Integration beliebig klein, selbst gegen die Dimensionen eines Atoms, das ja immer noch eine physikalische Grösse sein soll, gewählt werden können. Die Theorien, welche in einem Raumelement eine grosse Zahl von Molekülen enthalten sein lassen, gehen bereits von Durchschnittsverhältnissen aus. Sodann ist hervorzuheben, dass in Anbetracht der ungemein geringen Entfernungen, innerhalb deren die Atom- und Molecularwirkungen noch bemerkbar sind, die Dimensionen dieser Moleküle endliche Grössen sind.

Es sei V_{in} das Virial eines Moleküls in einem bestimmten Augenblicke, herrührend nur von den inneren Kräften des Körpers. Dieses Virial besteht aus zwei Theilen, einem, verursacht durch die inneren Kräfte des Moleküls selbst, welche seine Atome zusammenhalten, einem zweiten, verursacht durch die Wirkung der anderen Moleküle auf dieses Molekül. Wir berechnen erst den zweiten Theil. Er besteht aus dem Virial, welches durch die gewöhnlichen stetig wirkenden Kräfte verursacht wird, und das wir V'_{in} nennen, und aus dem Virial V''_{in} , welches etwaigen, beim Zusammenstoss mit anderen Molekülen auftretenden besonderen Druckkräften seine Entstehung verdankt.

Bei der Ableitung von V''_{im} mache ich von folgender Ueberlegung Gebrauch. Wenn die Bewegung der Moleküle eine rein stationäre ist, wird keine Richtung und keine Stelle im Körper von anderen Richtungen und anderen Stellen bevorzugt sein. Bleibt also ein Molekül trotz seiner Bewegung innerhalb eines gewissen Gebietes, welches wir als sein Bewegungsgebiet bezeichnen können, so wird es innerhalb einer gewissen Zeit daselbst alle möglichen Bewegungsrichtungen durchmachen und durch alle Orte dieses Gebietes ohne Bevorzugung eines einzelnen Ortes hindurchgehen. Fassen wir das Molekül in allen Lagen zugleich auf, so können wir sein Gebiet so behandeln, als ob es mit Substanz erfüllt sei, deren Dichte überall die nämliche ist und der des Moleküls selbst, die wir mit δ bezeichnen, gleichkommt. Wenn das Molekül nicht innerhalb eines bestimmten Gebietes bleibt, sondern — wie das bei Flüssigkeiten wahrscheinlich der Fall ist — durch grössere Theile der Masse unregelmässig herumschweift, können wir doch von der gleichen Conception Gebrauch machen, indem wir an Stelle des Moleküls andere in das Gebiet eintreten lassen. Berechnen wir nun das Virial aller anderen Moleküle auf ein Molekül in seinen sämmtlichen Lagen innerhalb seines Bewegungsgebietes, so erhalten wir das mittlere Virial des Moleküls durch Multiplication mit τ/W , woselbst W den Inhalt des Bewegungsgebietes, τ das Volumen des Moleküls angiebt. Ersteres Virial aber können wir so bilden, als ob es sich um eine im Raume W continuirlich verbreitete Substanz handelte. Wir müssen aber zwei Fälle unterscheiden:

a) Wenn die Bewegung der Moleküle dadurch begrenzt ist, dass diese aneinanderstossen, grenzt W überall an Moleküle, und wir können das Virial so bestimmen, als ob es sich um Wirkung einer continuirlich vertheilten Masse auf eine daran grenzende andere Masse handelte. v' sei das Volumen ausschliesslich des Bewegungsgebietes W , ϱ' die Dichte berechnet aus der aller anderen Moleküle, das Potential. Wir haben zunächst für das gesuchte mittlere Virial

$$(IVa) \quad \bar{V}_{im}'' = -\frac{\tau}{2W} \delta \varrho' \iiint_v \iint_w d v' \iint_w \left(x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} + z \frac{\partial f}{\partial z} \right) d W.$$

Hiernach wird, da die Räume v' und W sich ausschliessen (keine Theile gemeinschaftlich haben) wie unter (1)

$$(IV b) \quad \left\{ \begin{array}{l} V''_{im} = \frac{3}{4} \delta \varrho' \left[\pi q(\sigma)s + \iint_s ds \iint_{S'} dS' \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{q(r)}{r^3} \right. \\ \quad \left. - \frac{1}{3} \iint_s ds \iint_{S'} dS' \frac{\partial \mu}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{p(r)}{r^3} \right]. \end{array} \right.$$

In dieser Formel sind s , S' die Oberflächen der Räume W und v' ; n , n' die äusseren Normalen an ds und dS' und p und q Functionen von der Art der P und Q , nämlich

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} p(r) = - \int_r^{\delta_1''} \alpha^3 f(\alpha) d\alpha, \\ q(r) = - \int_r^{\delta_2''} p(\beta) d\beta = + \int_r^{\delta_2''} d\beta \int_\beta^{\delta_1''} \alpha^3 f(\alpha) d\alpha. \end{array} \right.$$

Nun dürfen wir bei den Integrationen über die Fläche S' diejenigen Theile, welche sich auf die äussere Oberfläche S des Körpers beziehen, fortlassen, weil für sie die Integrale gegen die anderen Grössen verschwindend klein sind.¹⁾ Statt S' und dS' können wir also setzen s und ds , indem wir zugleich unter n' lediglich die Normale an ds verstehen. Setzen wir, um den Werth des ersten Doppelflächenintegrals zu bestimmen,

$$\frac{\partial r}{\partial n} = \cos \vartheta, \quad \frac{\partial r}{\partial n'} = \cos \vartheta',$$

so ist ϑ der Winkel, der die Linie von ds' nach ds mit der an ds nach aussen gezogenen Normale einschliesst, ϑ' der Winkel, den die von ds nach ds' laufende Linie mit der Normale an ds' bildet. Nehmen wir die Gestalt des Raumes W durchschnittlich kugelförmig an, bezeichnen mit σ den Winkel, den zwei Radien im Kugelmittelpunkt einschliessen und beachten, dass n und n' entgegengesetzt gerichtet sind, so haben wir

$$\cos \vartheta = \sin \frac{\varphi}{2}, \quad \cos \vartheta' = - \sin \frac{\varphi}{2}, \quad r^2 = 4a^3 \sin^2 \frac{\varphi}{2},$$

woselbst a der Radius von W ist. Hiernach wird

$$(4) \quad \iint_s ds \iint_{S'} dS' \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{q(r)}{r^3} = - \frac{1}{4a^3} \iint_s ds \iint_{S'} dS' q(r) = - \pi q_s s,$$

1) Die Berücksichtigung der besonderen Verhältnisse an der Oberfläche folgt später.

woselbst q_s den Mittelwerth der Function q auf der Oberfläche s des Raumes W , genommen von irgend einem Punkte dieser Oberfläche, angiebt.

Das zweite Doppelflächenintegral kann fortgelassen werden. Es ist nämlich unter gleichen Annahmen $\partial\mu/\partial n = x_m \partial\xi/\partial n + y_m \partial\eta/\partial n + z_m \partial\zeta/\partial n$; x_m, y_m, z_m sind die Coordinaten der Mitte von W ; ξ, η, ζ die eines Oberflächenpunktes bezogen auf diese Mitte. Ausserdem ist noch

$$\iint \frac{\partial \xi}{\partial n} ds = \iint \frac{\partial \eta}{\partial n} ds = \iint \frac{\partial \zeta}{\partial n} ds = 0.$$

Es bleibt also

$$(IV c) \quad \bar{V}_{im}'' = \frac{3}{4} \frac{\tau}{W} \delta \varrho' \pi (q(o) - q_s) s.$$

b) Wenn die Moleküle nicht aneinanderstossen, grenzt W nicht an v' an. Denken wir uns aber W bis zur allseitigen Berühring mit v' oder v' bis zur allseitigen Berühring mit W ausgedehnt und bezeichnen die Begrenzung der Höhlung von v' , innnerhalb deren W liegt, mit s' , so können wir im ersten Falle von dem Ausdruck unter (IVc) Gebrauch machen, indem wir statt s schreiben s' und das Virial des Körpers auf eine mit der Dichte δ angefüllte Schicht zwischen s' und s in Abzug bringen. Im zweiten Falle bleibt der Ausdruck unter (IVc) unverändert stehen, und es ist das Virial der mit der Substanz von der Dichte ϱ' ausgefüllten Schicht zwischen s' und s auf die Masse, welche W erfüllt, abzuziehen.

Nun ist die abzuziehende Grösse, wie aus den vorstehenden Entwicklungslinien ohne weiteres erhellt, im ersten Falle

$$(V a) \quad A_1 = \frac{3}{4} \frac{\tau}{W} \delta \varrho' \left(\pi (q(o) - q_{s'}) s' + \iint \int ds' \iint \int ds \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{q(r)}{r^2} \right),$$

im zweiten Falle

$$(V b) \quad A_2 = \frac{3}{4} \frac{\tau}{W} \varrho' \delta \left(\pi (q(o) - q_s) s + \iint \int ds' \iint \int ds \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{q(r)}{r^2} \right).$$

In beiden Fällen erhält man also für das gesuchte Virial den Werth

$$(VI a) \quad \bar{V}_{im}'' = - \frac{3}{4} \frac{\tau}{W} \varrho' \delta \iint \int ds' \iint \int ds \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{q(r)}{r^2}.$$

Ausserdem folgt noch, dass die Differenz des Virials der Schicht

auf den ganzen Körper gegen das Virial auf den von der Schicht eingeschlossenen Kern ist

$$(VIIa) \quad A = \frac{3}{4} \frac{\tau}{W} \delta \rho' \pi ((s' - s) q(o) + s q_s - s' q_{s'}),$$

was man mit grosser Annäherung auch gleich

$$(VIIb) \quad A = \frac{3}{4} \frac{\tau}{W} \delta \rho' \pi (s' - s) (q(o) + q_s)$$

setzen kann.

Das Flächenintegral in dem Ausdruck unter (VIIa) zu reduciren, setzen wir

$$\frac{\partial r}{\partial n} = \cos \vartheta_1, \quad \frac{\partial r}{\partial n'} = \cos \vartheta'_1.$$

ϑ_1 ist der Winkel zwischen der Linie von ds' nach ds und der nach dem Innern der Schicht gehenden Normale an ds , ϑ'_1 ist der Winkel zwischen der Linie von ds nach ds' und der wieder nach innen gerichteten Normale an ds' . Nehmen wir die Schicht als Kugelschicht mit den Radien a' , a an und bezeichnen mit φ den Winkel zwischen den Radien nach ds' und ds , so haben wir

$$\vartheta_1 + \vartheta'_1 = \pi + \varphi, \quad \sin \vartheta'_1 = \frac{a}{r} \sin \varphi, \quad \sin \vartheta_1 = \frac{a'}{r} \sin \varphi.$$

Hieraus folgt

$$\frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n'} = \cos \vartheta_1 \cos \vartheta'_1 = \frac{1}{4aa'} \left(r^2 - \frac{(a' - a)^2(a' + a)^2}{r^2} \right)$$

$$r^2 = a^2 + a'^2 - 2aa' \cos \varphi, \quad = (a' - a)^2 - 4aa' \sin^2 \frac{\varphi}{2},$$

somit wird

$$\iint ds \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{q(r)}{r^3} = \frac{1}{4aa'} \left[\iint_s ds q(r) - (a' - a)^2(a' + a)^2 \iint_s ds \frac{q(r)}{r^4} \right],$$

also, indem wir mit $q_{ss'}$ bez. $y_{ss'}$ die Mittelwerthe der Functionen $q(r)$ bez. $q(r)/r^4$ auf der Kugelfläche s genommen von irgend einem Punkt der Kugelfläche s' bezeichnen,

$$\iint_s ds \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{q(r)}{r^3} = \pi \frac{a}{a'} \left(q_{ss'} - (a' - a)^2(a' + a)^2 y_{ss'} \right).$$

Somit haben wir

$$(VIIb) \quad \bar{V}_{im}'' = - \frac{3}{4} \frac{\tau}{W} \delta \rho' \delta \pi s' \frac{a}{a'} \left(q_{ss'} - (a' - a)^2(a' + a)^2 y_{ss'} \right).$$

Die Berechnungsweise gilt zunächst nur, wenn a' von a verschieden ist. Dass man jedoch für den Fall $a' = a$ hieraus die Formel unter (IVc) ableiten kann, ist leicht zu zeigen. Es ist der Definition zufolge

$$(5a) \quad y_{ss'} = \frac{1}{4\pi a^2} \iint_s ds \frac{q(r)}{r^4}.$$

Da $ds = a^2 \sin \varphi d\varphi d\vartheta$ gesetzt werden kann, wo φ von 0 bis π , ϑ von 0 bis 2π geht, haben wir wegen $\sin \varphi d\varphi = (r/aa')dr$

$$(5b) \quad y_{ss'} = \frac{1}{2aa'} \int_{a'-a}^{a'+a} \frac{q(r)}{r^3} dr.$$

Dieses ist zunächst eine neue Form für die Function $y_{ss'}$; das in dieser enthaltene Integral kommt bereits bei Gauss vor.¹⁾ Setzen wir $a' - a = \varepsilon$, so können wir schreiben

$$q(r) = q(\varepsilon) + \sin^2 \frac{\varphi}{2} f_1 + \sin^4 \frac{\varphi}{2} f_3 + \dots$$

woselbst die $f_1, f_3 \dots$ für die Integration constante Größen darstellen. Das erste Glied in $y_{ss'}$ ist hiernach

$$\frac{q(\varepsilon)}{2aa'} \int_{a'-a}^{a'+a} \frac{1}{r^3} dr = + \frac{q(\varepsilon)}{(a'-a)^2(a'+a)^2}.$$

Dieses Glied enthält also im Nenner $(a' - a)^2$. In den folgenden Gliedern ist der Factor

$$\sin^2 \frac{\varphi}{2} = \frac{(a' - a)^2 - r^2}{4a a'}.$$

Sie haben also die Form

$$\frac{f_k}{2aa'} \int_{a'-a}^{a'+a} \frac{((a' - a)^2 - r^2)^k}{(4a a')^k} \frac{dr}{r^3}$$

und enthalten jedenfalls nicht mehr $(a' - a)^2$ im Nenner. Hier nach ist

$$\lim_{\substack{a' = a \\ \varepsilon = 0}} ((a' - a)^2(a' + a)^2 y_{ss'}) = \lim_{\substack{a' = a \\ \varepsilon = 0}} q(\varepsilon) = q(o)$$

und die Gleichung (VIb) geht in die Gleichung (IVc) über. Bezeichnen wir nunmehr mit Θ das Volumen aller Mole-

1) Gauss' Werke 5. p. 50. Art. 15.

cale, also $N\tau$, mit v das Volumen des Körpers, so ist im Falle a) der Factor $\tau/W = \Theta/v$, im Falle b) jedoch wird

$$\frac{\tau}{W} = \frac{\Theta}{v - N \frac{4}{3} \pi (a'^3 - a^3)}.$$

Wir haben also für das mittlere Virial aller Moleküle aufeinander; im Falle a)

$$(VIIa) \quad \bar{V}'_i = \frac{3}{4} \frac{\Theta}{v} \delta \varrho' \pi (q(o) - q_i) S_i,$$

im Falle b)

$$(VIIb) \quad \bar{V}'_i = \frac{3}{4} \frac{\Theta}{v - N \frac{4}{3} \pi (a'^3 - a^3)} \delta \varrho' \pi \left((a' - a)^2 (a' + a)^2 y_{ss'} - q_{ss'} \frac{a}{a'} \right) S'_i.$$

Hierin sind $S_i = Ns$, $S'_i = Ns'$ die Summen sämmtlicher Oberflächen der Bewegungsgebiete, bez. der freien Umgebungen der einzelnen Moleküle, N gibt die Anzahl aller Moleküle.

Zweitens kommt in Betracht das Virial V'_{is} , herrührend von den Zusammenstößen des Moleküls. Dieses ist von Null verschieden nur im Falle a), im Falle b) existirt es nicht. Es ist zuerst von H. A. Lorentz berechnet worden¹⁾, auf dessen Entwicklung hinzuweisen ist. Ich habe jedoch noch Folgendes zu bemerken. Die Berechnung von Lorentz beruht auf der Annahme, dass die Moleküle beim Zusammenprallen gar keine Formveränderung erfahren, der Druck, der während des Stosses entsteht, wird also als constant angesehen, da der Stoss nur einen Moment dauern soll. Das entspricht natürlich den thatächlichen Verhältnissen nicht, da der Druck von 0 bis zu einem grösseren Betrage mit der Deformation zunimmt und von diesem Betrage bis 0 wieder abnimmt. Die Annahme ist auch nicht nöthig, da man auch mit dem variablen Druck rechnen kann. Es ist jedoch nur der Druck in Rechnung zu setzen, weil Kräfte, die auch vorher schon gewirkt haben, und nur beim Zusammenstoss in besonders verstärktem Maasse auftreten, bereits in den früheren Formeln berücksichtigt sind. Glaubt man also, dass beim Zusammenstoss überhaupt keine neuen Kräfte entstehen, dass dabei nur diejenigen Kräfte zur vollen Entfaltung gelangen, welche auch schon vor dem Zusammenstoss wirksam gewesen sind — dieses betrifft insbesondere die Ansichten von Maxwell — so hat man das

1) H. A. Lorentz, Wied. Ann. 12. p. 127 ff. 1881.

Virial dieser Stosskräfte auch im Falle a) fortzulassen. Dieses Virial kann ich deshalb nicht anders als problematisch bezeichnen; es kann vorhanden sein, es braucht aber nicht nothwendig da zu sein. Vielleicht hat sich die von Lorentz angeführte Bemerkung von Maxwell auf dieses Problematische des Virials der Stosskräfte bezogen. Wir nehmen aber, um vollständig zu sein, an, dass ein solches Virial vorhanden sei und berechnen es zwar unter Benutzung der Lorentz'schen Entwickelungen, aber unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Moleküle bei dem Zusammenstoss sich deformiren und der Druck, den sie aufeinander ausüben, variabel ist. Da Stoss und Gegenstoss einander gleich sind, haben wir für das Stossvirial eines Moleküls gemäss den für solche Fälle maassgebenden Darstellungen von Clausius¹⁾ in einem Moment

$$(VIIIa) \quad \Delta V'_{im} = - \frac{1}{2} p \gamma.$$

p ist der Druck der beiden Moleküle gegeneinander im betrachteten Moment, γ der Abstand ihrer Mittelpunkte. Beide Grössen variiren während der Stossdauer. Den Zusammenhang zwischen ihren Variationen hat H. Hertz in einer seiner bewunderungswürdigen Arbeiten dargethan.²⁾ Wir betrachten den ersten Theil des Zusammenstosses von der Berührungsstelle bis zur stärksten Zusammendrückung und nennen ζ die Annäherung der beiden Mittelpunkte der Moleküle vom Beginn des Zusammenstosses bis zum ins Auge gefassten Moment. Die Moleküle sehen wir als vollkommen elastische Körper an, ihre Deformationen sollen durchschnittlich selbst gegen ihre eigenen Dimensionen nur gering sein. Wir haben zunächst $\gamma = 2\alpha - \zeta$. Nach H. Hertz ist sodann $p = k_3 \zeta^{2/3}$, woselbst k_3 eine Constante bedeutet, die von den Elasticitätsverhältnissen und der Form der Oberfläche des Moleküls abhängt, somit wird

$$(VIIIb) \quad \Delta V'_{im} = - \frac{1}{2} (2\alpha - \zeta) k_3 \zeta^{2/3}.$$

Hiervon bilden wir den Werth während der Dauer des Stosses.

1) Clausius, Pogg. Ann. 141. p. 126. 1870.

2) H. Hertz, Journ. für reine und angew. Mathem. 92. p. 156 ff. Zur Vergleichung diene die Bemerkung, dass die Grösse, die dort heisst, hier mit ζ bezeichnet ist.

Diese Dauer heisse $2T$. Dann haben wir für die Dauer der ganzen Berührung

$$(IXa) \quad V'_{im} = -\frac{k_1}{2} \int_0^T (2\alpha - \zeta) \zeta^{3/2} dT.$$

Es ist aber, wie wiederum Hertz nachweist,

$$d\zeta = -k_1 k_2 \zeta^{3/2} dT,$$

falls $\zeta' = (d\zeta/dT)$ gesetzt wird, und außerdem haben wir noch die Beziehung $\zeta'^2 = \zeta_0'^2 - 4k_1 k_2 \zeta'^{3/2}/5$. Darin ist k_1 eine neue von den Massen, den Trägheitsmomenten etc. der Moleküle abhängige Constante. Somit wird, weil $\zeta'_T = 0$ ist,

$$(IXb) \quad V'_{im} = +\frac{1}{2k_1} \int_{\zeta_0'}^{\zeta'_T} (2\alpha - \zeta) d\zeta' = -\frac{1}{2k_1} \left(2\alpha \zeta_0' + \int_{\zeta_0'}^{\zeta'_T} \zeta d\zeta' \right).$$

Durch fortgesetzte partielle Integration finden wir ferner

$$\begin{aligned} \int_{\zeta_0'}^{\zeta'_T} \zeta d\zeta' &= (\zeta \zeta')_0^T - \int_{\zeta_0'}^{\zeta'_T} \zeta' d\zeta = (\zeta \zeta')_0^T - \int_0^T \zeta'^2 dT \\ &= (\zeta \zeta')_0^T - \int_0^T \zeta_0'^2 dT + \frac{1}{5} k_1 k_2 \int_0^T \zeta'^{3/2} dT. \end{aligned}$$

Nun ist aber $\zeta_0' = 0$ und ebenso $\zeta'_T = 0$, ferner haben wir

$$\zeta^{3/2} dT = -\zeta \frac{d\zeta}{k_1 k_2},$$

somit wird

$$\int_{\zeta_0'}^{\zeta'_T} \zeta d\zeta' = -\zeta_0'^2 T - \frac{1}{5} \int_{\zeta_0'}^{\zeta'_T} \zeta d\zeta', \text{ also } = -\frac{6}{5} \zeta_0'^2 T,$$

und wir bekommen

$$(IXb) \quad V'_{im} = -\frac{1}{2k_1} (2\alpha \zeta_0' - \frac{6}{5} \zeta_0'^2 T).$$

Nach einer Gleichung von Hertz ist $T = 1,4716 \zeta_m/\zeta_0'$, woselbst ζ_m den Werth von ζ im Maximum der Berührung bedeutet. Es geht also die Gleichung über in

$$(IXc) \quad V'_{im} = -\frac{\zeta_0'}{2k_1} (2\alpha - 0,8176 \zeta_m).$$

Die Grösse ζ_m hängt von dem Anfangswerte der Geschwindigkeit, mit der die Moleküle aneinanderprallen, ab. Nach Hertz ist

$$\zeta_m = \left(\frac{5}{4} - \frac{\zeta_0'^3}{k_1 k_2} \right)^{2/3}.$$

Setzen wir dieses ein, so erhalten wir

$$(IXd) \quad V'_{im} = - \frac{\zeta_0'}{k_1} \left(\alpha - 0,4469 \left(\frac{\zeta_0'^3}{k_1 k_2} \right)^{2/3} \right).$$

Endlich ist noch zu bemerken, dass, falls U' die relative Geschwindigkeit in Richtung des Zusammenstosses ist, wir auch noch haben, $\zeta_0' = + k_1 U' m$, woselbst m die Masse eines Moleküls angiebt, somit wird

$$(IXe) \quad V'_{im} = - m U' \left(\alpha - 0,4469 \left(\frac{m^2 U'^3 k_1}{k_2} \right)^{2/3} \right).$$

Nehmen wir die Moleküle als kugelförmig und gleich gross an, so ist

$$k_1 = \frac{2}{m}, \quad k_2 = \frac{8}{8\mu} \sqrt{\frac{\alpha}{2}},$$

falls μ durch die Kirchhoff'schen Elasticitätsconstanten vermittels der Gleichung $\mu = 2(1 + \Theta)/K(1 + 2\Theta)$ bestimmt ist. Für diesen Fall ist also

$$(IXf) \quad V'_{im} = - m U' \left(\alpha - 0,4576 \left(\frac{m U'^3 \mu}{V \alpha} \right)^{2/3} \right).$$

Das Correctionsglied hängt hiernach ab von der Masse der Moleküle, ihrer relativen Geschwindigkeit in der Richtung des Stosses, ihrer Grösse und ihrer Elasticität. Für starre Körper ist $\mu=0$, für elastische „annähernd $22/9$ “ des reciproken Werthes des Elasticitätsmoduls.“

Das so berechnete V'_{im} ist das *Gesammtvirial* während der Dauer der Berührung der beiden Moleküle, also die Summe aller Viriale während aller Momente dieser Berührung. Es ist von Interesse, auch das *mittlere Virial* während der Berührungs-dauer kennen zu lernen. Es ist nach einer der früheren Formeln zunächst gleich

$$(Xa) \quad \bar{V}'_{im} = - \frac{1}{4 k_1 T} \left(2 \alpha \zeta_0' - \frac{5}{9} \zeta_0'^3 T \right).$$

Ersetzen wir hierin T durch seinen Werth, so geht dieser Ausdruck über in

$$(Xb) \quad \bar{V}'_{im} = -\frac{\zeta_0^2}{4k_1 \zeta_m} \left(1,3591 \alpha - \frac{5}{9} \zeta_m \right),$$

also zufolge des Betrages von ζ_m und ζ_0'

$$(Xc) \quad \bar{V}'_{im} = -0,4710 \frac{m U'^{2/5}}{\left(\frac{m}{k_2}\right)^{2/5}} \left(\alpha - 0,5897 \left(U' \left(\frac{m}{k_2} \right)^{2/5} \right) \right).$$

Endlich will ich noch bemerken, dass das Maximum des Virials ist

$$(XI) \quad \begin{aligned} \left(V'_{im} \right)_m &= -\frac{k_2}{4} (2\alpha - \zeta_m) \zeta_m^{2/5} \\ &= -\frac{k_2}{4} \left(2\alpha - \left(\frac{5}{2} \frac{m U'^{2/5}}{k_2} \right)^{2/5} \right) \left(\frac{5}{2} \frac{m U'^{2/5}}{k_2} \right)^{2/5}. \end{aligned}$$

Sehen wir von dem Falle unendlicher Rigidität ab, in welchem überhaupt nur von einem Gesammtvirial gesprochen werden kann, so finden wir, dass das momentane Virial auch Null werden kann, wenn $2\alpha = \zeta$ ist. Allgemein kann das nicht stattfinden, die Moleküle müssen sich dann platt zusammendrücken und beisammen bleiben. Die letzten beiden Formeln habe ich nur angeführt, weil ich mich ihrer bei anderer Gelegenheit zu bedienen gedenke.

Das mittlere Virial aller zusammenstossenden Moleküle berechnen wir aus dem unter (IXf) angegebenen Ausdruck für das Gesammtvirial eines Moleküls während der Stossdauer, indem wir dabei zur Bildung des Mittels eine Zeitdauer gewählt denken, welche ein beliebiges Vielfache der Stossdauer ist. Wir haben dann zu dem von Lorentz bereits ermittelten Beitrag $-\pi m (2\alpha)^3 N^2 u^3 / 3v$, woselbst u^3 das mittlere Quadrat der absoluten Geschwindigkeit eines Moleküls und N die Anzahl der im Volumen v enthaltenen Moleküle bedeutet, noch das Correctionsglied hinzuzufügen

$$\begin{aligned} &+ 0,4576m \left(\frac{m \mu}{V \alpha} \right)^{2/5} \frac{2 \pi (2\alpha)^2}{v} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty f(u) du f(u') du' \\ &\quad (u^2 + u'^2 - 2u u' \cos \varphi)^{1/5} \sin \varphi d\varphi \sin \chi \cos^{2/5} \chi d\chi. \end{aligned}$$

$f(u)du$, $f(u')du'$ sind die Anzahlen derjenigen Moleküle, deren absolute Geschwindigkeit zwischen u und $u + du$ bzw. zwischen u' und $u' + du'$ liegt, φ bestimmt den Winkel zwischen den Bewegungsrichtungen zweier Moleküle, χ denjenigen zwischen der relativen Bewegungsrichtung und der gemeinschaftlichen Normale an der Berührungsstelle. Die Integration nach χ und φ ergibt abgesehen von dem Factor vor den Integralen

$$\frac{5}{19} \frac{5}{12} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} f(u) du f(u')(u) du' \frac{(u' - u)^{\frac{1}{2}} - (u' + u)^{\frac{1}{2}}}{2u'u'}.$$

Denjenigen Theil der Integrale, welcher die Differenz der Geschwindigkeit enthält, dürfen wir fortlassen, da u und u' genau die nämlichen Werthe durchlaufen. Für den anderen Theil haben wir, indem wir, da es sich nur um ein Correctionsglied handelt, Mittelwerthe von Potenzen mit Potenzen von Mittelwerthen confundiren, mit wohl hinlänglicher Annäherung $z''' N^2 \bar{u}^{\frac{1}{2}} / u^2$, oder in weiterer Annäherung $z'' N^2 \bar{u}^{\frac{1}{2}}$ und noch weiter $z' N^2 (\bar{u}^2)^{\frac{1}{2}}$. Die z sind Zahlenwerthe, deren Betrag nicht fern von 1 liegt, zu ihrer genaueren Bestimmung müsste man die Function $f(u)$, $f(u')$ kennen. Lassen wir sie unbestimmt, so haben wir also

$$(XIIa) \quad \overline{V}_i = -\frac{8\pi m \alpha^3}{3v} N^2 \bar{u}^2 - z m \left(\frac{m\mu}{\sqrt{a}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{8\pi \alpha^2}{3v} N^2 (\bar{u}^2)^{\frac{1}{2}}$$

oder auch

$$(XIIb) \quad \overline{V}_i = -\frac{8\pi m \alpha^3}{3v} N^2 \bar{u}^2 \left(1 + z \left(\frac{m\mu}{\sqrt{a}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{a} \bar{u}^2 \right),$$

z ist eine Zahl, ungefähr gleich 2.

Noch auf eines ist aufmerksam zu machen. Die Berechnung der Viriale \overline{V}'_i und \overline{V}_i ist so geführt, als ob alle Moleküle rings von anderen Molekülen gleicher Art umgeben sind. Für die Moleküle an der Oberfläche findet das nicht statt. Denken wir uns aber den Körper von einer Hülle gleicher Substanz eingeschlossen, so können wir alle früheren Formeln beibehalten, falls wir noch ein Virial in Abzug bringen, herrührend von der Wirkung dieser Hülle auf den Körper. Dieses Virial ist also als äusseres zu behandeln. Da nun der Erfolg der Hülle darin besteht, dass sie die Moleküle der Oberfläche in ihrer Substanz durchschnittlich bis zur Hälfte ihrer Bewegung-

gebiete eindringen lässt, sie selbst aber für das Virial nicht in Frage kommt, so haben wir in den Ausdrücken unter (VIIa) und (VIIb) für \bar{V}'_i von den Grössen S_1 bez. S'_1 die Grössen $N_1 \pi a^2$ bez. $N_1 \pi a'^2$ in Abzug zu bringen, woselbst N_1 die Anzahl der an der Oberfläche vorhandenen Moleküle angibt. Um sodann auch das Stossvirial V'_i zu corrigen, beachten wir, dass, abgesehen von dem Correctionsglied, dieses Virial $\frac{1}{4}$ der lebendigen Kraft der Molecularbewegung im Körper multiplicirt mit dem Verhältniss des Volumens aller Moleküle zu dem Volumen des ganzen Körpers ist. Wir haben also in Abzug zu bringen $8 \pi m a^3 N'' u^2 / 12 v'$, woselbst N'' die Anzahl der im Volumen v' enthaltenen Moleküle angibt und v' das Volumen einer den Körper umgebenden Schicht von einer Dicke ist, welche dem Radius des Bewegungsgebietes eines Moleküls gleichkommt. N''/v' können wir $= N/v$ setzen, ferner ist $v' = 8a$, somit $N'' = 8N/a$ und die Correctionsgrösse wird $(8 \pi m a^3 N^2 u^2)(8a/12v')$. Hiernach haben wir

$$(XIIIa) \quad \bar{V}''_i = \frac{3}{4} \frac{\tau}{W} \delta \varrho' \pi (q(o) - q_s) (S_1 - N_1 \pi a^2),$$

bez.

$$(XIIIb) \quad \bar{V}''_i = \frac{3}{4} \frac{\tau}{W} \delta \varrho' \pi ((a' - a)^2 (a' + a)^2 y_{ss'} - q_{ss'} \cdot \frac{a}{a'}) (S'_1 - N_1 \pi a'^2)$$

und

$$(XIV) \quad \bar{V}'_i = - \frac{8 \pi m a^3}{3 v} N^2 u^2 \left(1 + z \left(\frac{m \mu}{\sqrt{a}} \right)^{2/3} \frac{1}{a} u^{2/3} \right) \left(1 - \frac{8a}{4v} \right).$$

Darin ist also $S_1 = 4N\pi a^2$, $S'_1 = 4N\pi a'^2$, $S = \text{Oberfläche des Körpers}$.

Nunmehr ist nur die Berechnung der inneren Viriale der einzelnen Moleküle noch übrig, also die Viriale der Atomkräfte.

Diese Berechnung führen wir unter zwei Annahmen aus.

a) Die Atome in den Molekülen befinden sich *nicht* in Bewegung und jedes Molekül kann so aufgefasst werden, als ob es aus continuirlich vertheilter Substanz von der gleichmässigen Dichte δ zusammengesetzt sei. In diesem Falle ist das innere Virial, $V_{im}^{(2)}$, eines Moleküls in ganz der nämlichen Weise abzuleiten wie unter 1. das innere Virial eines ganzen

aus continuirlich vertheilter Substanz bestehenden Körpers.
Wir haben also zunächst

$$(XV a) \quad \left\{ \begin{array}{l} V_{im}^{(2)} = \frac{3}{4} \delta^2 \left(4 \pi \psi(o) \tau - \pi \vartheta(o) \sigma \right. \\ \quad \left. + \iint d\sigma \iint d\sigma' \frac{\partial r}{\partial \nu} \frac{\partial r}{\partial \nu'} \frac{\vartheta(r)}{r^2} \right. \\ \quad \left. - \frac{1}{3} \iint d\sigma \iint d\sigma' \frac{\partial \mu}{\partial \nu} \frac{\partial r}{\partial \nu'} \frac{\psi(r)}{r^2} \right). \end{array} \right.$$

Darin bedeuten ψ und ϑ zwei Functionen, welche den früheren P und Q entsprechen, nämlich es ist

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi(r) = - \int_r^{\delta_1''} \alpha^2 \varphi(\alpha) d\alpha, \\ \vartheta(r) = - \int_r^{\delta_2''} \psi(\beta) d\beta = + \int_r^{\delta_2''} d\beta \int_{\beta}^{\delta_1''} \alpha^2 \varphi(\alpha) d\alpha, \end{array} \right.$$

worin φ die Potentialfunction für die Wirkung der Massenelemente eines Moleküls aufeinander angiebt, und δ_1'' , δ_2'' so gewählt sind, dass für sie die Integrale verschwinden. τ ist das Volumen, σ die Oberfläche des Moleküls, ν , ν' sind nach aussen gezogene Normalen an den Flächenelementen $d\sigma$, $d\sigma'$ von σ , μ^2 ist $= \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2/2$. Nehmen wir noch an, dass die Wirkungen in einem Molekül dem Principe der Gleichheit zwischen Action und Reaction gehorchen, so können wir unter ξ , η , ζ die Coordinaten eines Punktes der Oberfläche verstehen, bezogen auf ein Coordinatensystem, dessen Ursprung im Schwerpunkt des Moleküls enthalten ist. Die beiden Doppelflächenintegrale dürfen nicht fortgelassen werden, weil im Verhältniss zu den Dimensionen eines Moleküls die Wirkungsweite der Atomkräfte nicht unendlich klein ist. Doch kann das zweite Doppelflächenintegral deshalb vernachlässigt werden, weil wir die durchschnittliche Form der Moleküle als kugelförmig ansehen dürfen, wodurch $\partial \mu / \partial \nu = 0$ wird. Es bleibt also nur das erste Doppelflächenintegral, dessen Wert aber leicht zu bestimmen ist. Setzen wir wieder

$$\frac{\partial r}{\partial \nu} = \cos \vartheta, \quad \frac{\partial r}{\partial \nu'} = \cos \vartheta',$$

so ist ϑ der Winkel, den die Linie r , von $d\sigma'$ nach $d\sigma$ gezogen, mit der nach aussen zu $d\sigma$ gerichteten Normale einschliesst, und ebenso ϑ' der Winkel, den die Linie r , von $d\sigma$ nach $d\sigma'$ gezogen, mit der nach aussen gerichteten Normale zu $d\sigma$ bildet. Nehmen wir die Gestalt der Moleküle als durchschnittlich kugelförmig an, und bezeichnen mit φ den Winkel, den die beiden Radien a der Kugel nach $d\sigma$ und $d\sigma'$ im Kugelpunkt einschliessen, so ist

$$\cos \vartheta = \sin \frac{\varphi}{2} = \cos \vartheta', \quad r^2 = 4a^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2},$$

also wird

$$\begin{aligned} \iint_{\sigma} d\sigma \iint_{\sigma'} d\sigma' \frac{\partial r}{\partial \sigma} \frac{\partial r}{\partial \sigma'} \frac{\vartheta(r)}{r^2} &= \frac{1}{4a^2} \iint_{\sigma} d\sigma \iint_{\sigma'} d\sigma' \vartheta(r) \\ &= \pi \sigma \vartheta_{\sigma}, \end{aligned}$$

woselbst ϑ_{σ} den Mittelwerth von ϑ auf der Oberfläche des Moleküls, genommen von irgend einem Punkte dieser Oberfläche, also

$$(8) \quad \vartheta_{\sigma} = \frac{1}{4\pi a^2} \iint_{\sigma} d\sigma \vartheta(r)$$

bedeutet. Hiernach wird

$$(XVb) \quad V_{im}^{(2)} = \frac{3}{4} \delta^2 (4\pi \psi(o) \tau - \pi \sigma (\vartheta(o) - \vartheta_{\sigma})).$$

Indem wir alle Moleküle als durchschnittlich gleichgestaltet annehmen und unter Θ und Σ Volumen und Oberfläche aller Moleküle zusammengenommen verstehen, wird das mittlere innere Virial des Körpers herrührend von den Wirkungen der einzelnen Moleküle auf sich selbst

$$(XVI) \quad \bar{V}_i^{(2)} = 3\pi \delta^2 \psi(o) \Theta - \frac{3}{4}\pi \delta^2 (\vartheta(o) - \vartheta_{\sigma}) \Sigma.$$

Selbstverständlich haben wir für das in gleicher Weise bestimmte innere Potential der Moleküle

$$(XVII) \quad \bar{U}_i^{(2)} = 2\pi \delta^2 \psi(o) \Theta - \frac{1}{2}\pi \delta^2 (\vartheta(o) - \vartheta_{\sigma}) \Sigma.$$

somit

$$(XVIII) \quad \bar{V}_i^{(2)} = \frac{3}{2} \bar{U}_i^{(2)}.$$

b) Die Atome eines Moleküls seien in Bewegung begriffen. Wir setzen von dieser Bewegung voraus, dass sie entweder

ganz ungeordnet geschieht, oder zwar periodisch vor sich geht, aber jedenfalls wie die der Moleküle stationär ist. Unter diesen Umständen können wir $V_{im}^{(2)}$ ganz in derselben Weise berechnen wie $V_{im}^{(1)}$. Zerlegen wir also $V_{im}^{(2)}$ in zwei Theile v_{im}'' und v_{im}' , so haben wir für v_{im}'' und v_{im}' die nämlichen Ausdrücke wie für V_{im}'' und V_{im}' nur mit entsprechender Umdeutung der Buchstaben. Indessen bekommen wir in dieser Weise noch nicht den vollen Betrag für das innere Virial eines Moleküls, vielmehr müssen wir noch einen Theil $v_{im}^{(o)}$ hinzufügen, welcher sich auf die einzelnen Atome selbst bezieht. Dieser Theil ist nach den Ermittelungen unter a) abzuleiten.

Wir können hiernach ohne weiteres niederschreiben:

$$(XIX) \quad \bar{v}_{im}^{(o)} = \frac{3}{4} \sum_k (4\pi \psi'_k(v) \tau'_k - \pi \sigma'_k(\vartheta'_k(v) - \vartheta'_{ko})).$$

Die Summe \sum_k bezieht sich auf alle Atome im Molekül. τ'_k , σ'_k sind Volumen und Oberfläche eines Atoms, ψ'_k , ϑ'_k sind Functionen der nämlichen Art wie ψ und ϑ . Sodann haben wir

$$(XX) \quad \bar{v}_{im}'' = \frac{3}{4} \frac{\tau'}{\omega} \delta \delta \pi (q'(v) - q'_{\sigma_1}) \Sigma_1'$$

im Falle die Atome Zusammenstöße erleiden, und

$$(XXI) \quad \bar{v}_{im}''' = \frac{3}{4} \frac{\tau'}{\omega} \delta \delta \pi ((\beta'_1 - \beta_1)^2 (\beta'_1 + \beta_1)^2 y'_{\sigma_1 \sigma_1'} - q'_{\sigma_1 \sigma_1'}) \frac{\beta_1}{\beta'_1} \Sigma_1'$$

im Falle die Atome nicht zusammenstoßen. Die Buchstaben τ' , ω , δ , δ' , y' , q' , Σ_1' , β'_1 , β_1 , σ_1 , σ_1' haben die nämliche Bedeutung für die Atome wie die τ , W , δ , ρ' , y , q , δ_1 , a' , s , s' für die Moleküle. Endlich ist

$$(XXII) \quad \bar{v}_{im} = - \frac{8\pi m' \beta^3}{3\tau} u^2 \bar{u}^2 \left(1 + z \left(\frac{m' \mu'}{\sqrt{\beta}} \right)^{1/2} \frac{1}{\rho} \bar{u}^{-2} \right).$$

\bar{u}^2 ist das mittlere Quadrat der Atombewegung, n die Anzahl der Atome im Molekül. Indessen gebe ich diese Formeln nur der Vollständigkeit halber an. Für die Anwendung wird man die Theile $v_{im}^{(o)}$ und v_{im}'' zusammenfassen und durch den unter a) angegebenen Ausdruck für $v_{im}^{(2)}$ ersetzen. Was das Virial der Stosskräfte anbetrifft, so gibt diess für alle Moleküle zusammengekommen, abgesehen vom Correctionsglied

$$\bar{v}_i = - \frac{8\pi m' \beta^3 n^2}{3N\tau} N^2 \bar{u}^2,$$

Dürfen wir, wie das übrigens meist geschieht, das mittlere Quadrat der Atombewegung dem mittleren Quadrat der Molecularbewegung proportional setzen, so haben wir

$$(XXIII) \quad \frac{v'_i}{V'_i} = k \frac{v}{N\tau} \frac{m' \beta^2}{m a^4} n = k \frac{v}{N\tau} \frac{\beta^2}{a^4}.$$

Darin ist k eine endliche Zahl, β/a kann eine sehr kleine Zahl geben, aber dafür ist wieder unter Umständen $v/N\tau$ eine sehr grosse Zahl. Das Stossvirial der Atome kann also gegen dasjenige der Moleküle sehr wohl in Betracht kommen, es kann sogar dieses übertreffen, weil die Atome durch die Zahl der Zusammenstöße mehr als ersetzen mögen, was ihnen an Masse abgeht. Hiernach dürfen wir das Virial der Zusammenstöße der Atome, falls solche überhaupt stattfinden, nicht vernachlässigen.

Damit sind die Rechnungen für das innere Virial erledigt. Es ist auch leicht zu zeigen, dass wenn wir von der Conception getrennter Moleküle zu der continuirlich vertheilter Substanz zurückgehen, unsere letztentwickelten Formeln in die Formeln unter (1) sich transformiren. Es ist dann nämlich $\tau = W$, $\varrho' = \varrho = \delta$, $q(o) = \vartheta(o)$, $q_s = \vartheta_s$, $\Sigma = S_1$, und die beiden Gleichungen (XVI) und (XIIIa) ergeben:

$$\bar{V}_i = 3\pi \varrho^2 \psi(o) \Theta - \frac{3}{4}\pi \varrho^2 (N_1 \pi a^2) (\vartheta(o) - \vartheta_s).$$

Darin ist $\vartheta_s = 0$, $N_1 \pi a^2 = S =$ der Oberfläche des Körpers, und da dann $\psi(o) = P(o)$, $\vartheta(o) = Q(o)$ und $\Theta = v$ ist, geht \bar{V} über in den unter (Ie) gegebenen Werth. Ein Virial für die Stosskräfte besteht in diesem Falle ohnedies nicht. Je kleiner die Moleküle im Verhältniss zu dem von ihnen unausgefüllt gelassenen Raum ihres Bewegungsgebietes sind desto bedeutender kann die Differenz zwischen $\bar{V}_i^{(1)}$ und $\bar{V}_i^{(2)}$ hervortreten, während es sonst, bis auf das von der Oberfläche abhängige Glied ganz verschwindet.

Was das äussere Virial anbetrifft, so betrachten wir von ihm nur zwei Theile. Wirkt auf die Oberfläche des Körpers ein gleichmässiger normaler Druck p , so ist das Virial dieses Druckes, wie Clausius zuerst gefunden hat,

$$(XXIV) \quad \bar{V}_s = \frac{3}{4} p v = \frac{3}{4} \bar{U}_s.$$

Ein äusseres Virial kann aber auch durch die Einwirkung

äusserer Umhüllungen auf den Körper entstehen. Gehen wir von der Annahme continuirlich vertheilter Substanz aus, so ist dieses Virial wie nach den Entwickelungen unter (1) ohne weiteres zu ersehen:

$$(XXV) \quad \bar{V}'_e = \frac{3}{4} \rho P \pi S' Q'(o) = \frac{3}{2} \bar{U}'_e,$$

worin P die Dichte der Umhüllungssubstanz bedeutet, S' die Berührungsfläche zwischen dem Körper und dieser Substanz ist, und $Q'(o)$ eine genau so wie $Q(o)$ gebildete Grösse ist, nämlich:

$$(9) \quad Q'(o) = + \int_0^{\delta_2'''} \int_0^{\delta_1'''} d\beta \beta^2 F'(\alpha) d\alpha.$$

F' ist das Potential für die Wirkung zwischen Umhüllung und Körper, δ_2''' , δ_1''' sind Grössen, für welche das Integral $Q(o)$ verschwindet.

Wenn der Körper und die umhüllende Substanz aus getrennten Molekülen bestehen, ist, falls die Moleküle zusammgestossen:

$$(XVI) \quad V'_e = + \frac{3}{4} \frac{\tau}{W_1} \delta P \pi (q'(o) - q_s) N' \pi a_1^2,$$

woselbst W_1 das dem Molekül in der umhüllenden Substanz freistehende Bewegungsgebiet bedeutet und a_1 der mittlere Radius dieses Gebietes ist. $q'(o)$ und q_s sind Functionen der gleichen Art wie $q(o)$ und q_s , nur bezieht sich die in diesen enthaltene Potentialfunction auf die Wirkung zwischen den Molekülen der Umhüllung und des Körpers. Für continuirliche Körper ist $\tau = W_1$, $q_s = 0$, $q'(o) = Q'(o)$ und $N' \pi a_1^2 = S' =$ der Berührungsfläche zwischen Körper und Umhüllung. Dazu kommt noch das Stossvirial, welches annähernd gleich:

$$(XXVII) \quad \bar{V}'_e = - \frac{8 \pi m \alpha^2}{3 v} N^2 u^2 \frac{S' a_1}{4 v} \left(1 + z \left(\frac{m \mu}{\sqrt{a}} \right)^{1/2} \frac{1}{\alpha} u^{1/2} \right)$$

ist. Stossen die Moleküle des Körpers mit denen der Umhüllung nicht zusammen, so haben wir $\bar{V}'_e = 0$ und

$$(XXVIII) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{V}'_e = + \frac{3}{4} \pi \delta P \frac{\tau}{W_1} \left((a'_1 - a_1)^2 (a'_1 + a_1)^2 y_{s,s'} \right. \\ \left. - q'_{s,s'} \right) \frac{a_1}{\sigma'_1} N' \pi a'_1{}^2. \end{array} \right.$$

Die Ableitung dieser Gleichungen ergiebt sich unmittelbar aus den Bemerkungen vor Aufstellung der Gleichungen (XIII) und (XIV).

Es ist nicht überall hervorgehoben, aber es versteht sich ganz von selbst, dass abgesehen von den Stosskräften, wir stets haben $\bar{V} = \frac{3}{2} \bar{U}$, welches der Viriale \bar{V} und der entsprechenden Energien \bar{U} auch bedeuten mögen.

Wir stellen nunmehr die Ergebnisse der vorstehenden Rechnungen übersichtlich zusammen, indem wir sie nach den verschiedenen Hypothesen ordnen. Voraus schicken wir die Erklärung aller benutzten Bezeichnungen.

v, τ, τ' Volumen des Körpers, eines Moleküls, eines Atoms;
 W, W_1 Bewegungsgebiet eines Moleküls im Körper, in der Umhüllung;

W', W'_1 freies Gebiet um ein Molekül im Körper, in der Umhüllung;

$a, a_1, a', a'_1; s, s_1, s', s'_1$ Radien und Oberflächen zu W, W_1, W', W'_1 ;

S, σ Oberfläche des Körpers, eines Moleküls;

S' Berührungsfläche zwischen Körper und Umhüllung;

Σ Gesamtoberfläche aller Moleküle;

S_1 Gesamtoberfläche aller Bewegungsgebiete;

S'_1 Gesamtoberfläche aller freien Gebiete;

m, α, μ Masse, Radius, Coefficient für Elasticität eines Moleküls;

m', β, μ' Masse, Radius, Coefficient für Elasticität eines Atoms;

ρ, P, δ Dichte des Körpers, der Umhüllung, eines Moleküls des Körpers;

N, N_1, N' Anzahl der Moleküle im Volumen v , der Oberfläche S , der Oberfläche S' ;

n Anzahl der Atome im Molekül;

$\bar{u^2}$ mittleres Quadrat der Moleculargeschwindigkeit;

$\bar{u'^2}$ mittleres Quadrat der Atomgeschwindigkeit;

F, F' Potentialfunctionen der Kräfte zwischen Elementen des continuirlichen Körpers, des Körpers und der Umhüllung;

f, φ Potentialfunctionen der Kräfte zwischen Elementen zweier Moleküle, eines Moleküls.

$$P(r) = - \int_r^{\delta_1} \alpha^2 F(\alpha) d\alpha, \quad Q(r) = - \int_r^{\delta_2} P(\alpha) d\alpha,$$

$$Q'(r) = + \int_r^{\delta_3'} d\beta \int_{\beta}^{\delta_3''} \alpha^2 F'(\alpha) d\alpha,$$

$$p(r) = - \int_r^{\delta_4'} \alpha^2 f(\alpha) d\alpha, \quad q(r) = - \int_r^{\delta_4''} p(\alpha) d\alpha,$$

$$\psi(r) = - \int_r^{\delta_5''} \alpha^2 \varphi(\alpha) d\alpha, \quad \vartheta(r) = - \int_r^{\delta_5'} \psi(\alpha) d\alpha,$$

$$q_s = \frac{1}{4\pi a^3} \iint_s q(r) ds, \quad \vartheta_\sigma = \frac{1}{4\pi a^3} \iint_\sigma \vartheta(r) d\sigma$$

(r von einem Punkte von s bez. σ gerechnet),

$$q_{ss'} = \frac{1}{4\pi a^3} \iint_s q(r) ds, \quad y_{ss'} = \frac{1}{4\pi a^3} \iint_s \frac{q(r)}{r^4} ds$$

(r von einem Punkte von s' gerechnet),

Die letzten vier Functionen können auch durch einfache Integrale entsprechend den voraufgehenden dargestellt werden, nämlich durch

$$q_s = \frac{1}{2a^3} \int_0^{2a} r q(r) dr, \quad \vartheta_\sigma = \frac{1}{2a^3} \int_0^{2a} r \vartheta(r) dr;$$

$$q_{ss'} = \frac{1}{2a a'} \int_{a'-a}^{a'+a} r q(r) dr, \quad y_{ss'} = \frac{1}{2a a'} \int_{a'-a}^{a'+a} \frac{q(r)}{r^3} ds.$$

\bar{V} , \bar{U} , \bar{T} sind das mittlere Virial, die mittlere potentielle Energie, die mittlere kinetische Energie des Körpers.

z ist eine Zahl in der Nähe von 2.

Ferner machen wir die Hypothese, dass die mittlere lebendige Kraft der Gesamtbewegung, sowie die der Bewegung der Moleküle bez. der Atome innerhalb des Körpers der absoluten Temperatur, die wir T nennen, proportional sei, also

$$T = \frac{1}{R''} \bar{T}, \quad = \frac{1}{R'} N m \bar{u}^2, \quad = \frac{1}{R''} N n^2 m' \bar{u}'^2.$$

Um die Gleichungen bequemer darstellen zu können, führen wir noch folgende Abkürzungen ein:

$$K = 2 \pi \rho^2 P(o), \quad H = \pi \rho^2 Q(o), \quad H' = \pi \rho P Q'(o);$$

$$k = 2 \pi \delta^2 \psi(o), \quad h = \pi \delta^2 (\vartheta(o) - \vartheta_o);$$

$$h_1 = \pi \delta \rho \frac{\tau}{W} (q(o) - q_o), \quad h'_1 = \pi \delta P \frac{\tau}{W_1} (q'(o) - q'_o);$$

$$h_2 = \pi \delta \rho \frac{\tau}{W} \left((a' - a)^2 (a' + a)^2 y_{ss'} - q_{ss'} \right) \frac{a}{a'};$$

$$h'_2 = \pi \delta P \frac{\tau}{W_1} \left((a'_1 - a_1)^2 (a'_1 + a_1)^2 y_{s_1 s_1'} - q_{s_1 s_1'} \right) \frac{a_1}{a'_1};$$

$$4 R' N \tau = b, \quad 4 R'' N n \tau' = b';$$

$$\frac{x}{a} \left(\frac{2 \mu R'}{N \sqrt{a}} \right)^{\frac{1}{2}} = c, \quad \frac{x}{\beta} \left(\frac{2 \mu' R''}{N n^2 \sqrt{\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} = c';$$

$$N \tau = \Theta, \quad N n \tau' = \Theta';$$

$$N_1 \pi a^2 = (S), \quad N_1 \pi a'^2 = (S)';$$

$$N' \pi a_1^2 = (S_1), \quad N' \pi a'_1^2 = (S'_1).$$

Nun lassen wir die einzelnen Formeln folgen.

A) Zusammenstöße zwischen den Molekülen und Atomen finden nicht statt, bez. die dabei entstehenden Kräfte sind keine anderen, als die auch aus der Entfernung wirken, wenn sie auch im Zusammenstoß besonders intensiv auftreten (anscheinend Ansicht von Maxwell).

I) Die Körper werden als aus continuirlicher Substanz bestehend angesehen

$$R^* T = \frac{3}{2} (p v + K v - \frac{1}{2} H S + \frac{1}{2} H' S').$$

II) Die Körper bestehen aus getrennten Molekülen und getrennten Atomen

$$R^* T = \frac{3}{2} \left(p v + k \Theta - \frac{1}{2} h \Sigma + \frac{1}{2} h_2 (S'_1 - (S)') + \frac{1}{2} h'_2 (S'_1) \right).$$

Ausserdem findet in beiden Fällen die Gleichung statt:

$$R T = \frac{3}{2} \bar{U}.$$

B) Es finden Zusammenstöße zwischen den Molekülen und zwischen den Atomen statt, wobei Druckkräfte entstehen, welche von den Fernkräften verschieden sind. Die neu hinzuzufügenden Glieder sind:

a) $A = -\frac{b T}{v} \left(1 + c T^{\frac{1}{2}}\right) \left(1 + \frac{(S' - S)a}{4v}\right),$

wenn nur die Moleküle Stöße erleiden;

b) $B = -\frac{b T}{v} \left(1 + c T^{\frac{1}{2}}\right) \left(1 + \frac{(S' - S)a}{4v}\right) - \frac{b' T}{\Theta} \left(1 + c' T^{\frac{1}{2}}\right),$

wenn auch die Atome gegeneinander stoßen;

c) $C = -\frac{b' T}{\Theta} \left(1 + c' T^{\frac{1}{2}}\right),$

wenn nur die Atome Stöße erleiden.

Wir haben dann

I) Wenn die Körper so behandelt werden, als ob sie aus continuirlicher Substanz bestehen

a) $R' T = \frac{3}{2}(p v + K v - \frac{1}{2} H S + \frac{1}{2} H' S') + A$

b) $R' T = \frac{3}{2}(p v + K v - \frac{1}{2} H S + \frac{1}{2} H' S') + B$

c) $R' T = \frac{3}{2}(p v + K v - \frac{1}{2} H S + \frac{1}{2} H' S') + C.$

II) Wenn die Körper als aus einzelnen Molekülen und Atomen bestehend angesehen werden

a) $R' T = \frac{3}{2} \left(p v + k \Theta - \frac{1}{2} h \Sigma + \frac{1}{2} h_1 (S_1 - (S)) + \frac{1}{2} h'_1 (S)_1 \right) + A$

b) $R' T = \frac{3}{2} \left(p v + k \Theta - \frac{1}{2} h \Sigma + \frac{1}{2} h_1 (S_1 - (S)) + \frac{1}{2} h'_1 (S)_1 \right) + B$

c) $R' T = \frac{3}{2} \left(p v + k \Theta - \frac{1}{2} h \Sigma + \frac{1}{2} h_1 (S_1 - (S)) + \frac{1}{2} h'_1 (S)_1 \right) + C.$

Die Beziehung zwischen der absoluten Temperatur und der potentiellen Energie besteht nicht mehr, sondern nur so weit, als von den Stosskräften abstrahirt wird. Es ist also

a) $R' T - A = \frac{3}{2} \bar{U},$

b) $R' T - B = \frac{3}{2} \bar{U},$

c) $R' T - C = \frac{3}{2} \bar{U}.$

Die Gleichungen stehen zur Auswahl, nach Art der Körper wird bald die eine, bald die andere die geeignetere sein. Von vornherein lässt sich kaum etwas hierüber sagen, die Erfahrung muss darthun, welche den Vorzug verdient. Auch ist es klar, dass manche Glieder in ihnen fortgelassen werden können. Meine Absicht war, aus anerkannten Hypothesen alles möglichst

vollständig zu entwickeln. Vielleicht ist mir trotzdem noch das eine oder andere entgangen, was an der Hand der hier dargelegten Rechnungsarten sich leicht wird nachtragen lassen.

Ich habe nun einige allgemeine Bemerkungen zu machen, die sich zugleich auf das Verhältniss der hier entwickelten Formeln zu andern bekannten beziehen.

1. In allen Gleichungen ist das äussere Druckvirial so berechnet, als ob der Körper aus continuirlicher Substanz bestände. Dieses ist nach dem Vorgang von Clausius geschehen und rechtfertigt sich dadurch, dass wir p nur in dieser Weise zu beobachten in der Lage sind. Wir haben gar kein Mittel die Wirkung auf einzelne Moleküle zu messen, was wir als „Druck“ bestimmen ist die Durchschnittswirkung auf die Moleküle, diese durch die ganze Masse continuirlich vertheilt gedacht. Ueberhaupt ist es auffallend, wie schwierig die Conception einer Druckwirkung auf einzelne sich bewegende Theile ist, da doch die Druckwirkung auf continuirliche Massen so leicht vorstellbar erscheint. Die bekannten Entwickelungen von Clausius nach dem Vorgange von Bernoulli, Joule und Krönig führen alles auf lebendige Kräfte zurück, können also hier keine Anwendung finden. Uebrigens ist der äussere Druck in allen bisher entwickelten Zustandsgleichungen in gleicher Weise berücksichtigt.

2. In der Gleichung für den Fall I in A und B folgt auf $p v$ die Grösse $K v$. Diese Grösse ist in die Zustandsgleichungen zuerst von van der Waals eingeführt worden. Aber weder die Ableitung noch die Definition stimmt mit der hier gegebenen überein. Was zunächst die Ableitung betrifft, so resultirt hier die Grösse $K v$ aus der Wirkung der ganzen Masse auf sich selbst. van der Waals hat geglaubt diese Wirkung so weit es das Innere des Körpers betrifft fortlassen zu dürfen. Der Grund dafür scheint mir aber nicht stichhaltig zu sein. Er meint die Wirkungen der Theilchen aufeinander höben sich gegenseitig auf. Allein erstens handelt es sich auch um die Wirkung jedes Theilchens auf sich selbst. Zweitens hat man im mittleren Virial nicht das Product der Mittel der Coordinaten und Kräfte, sondern

das Mittel des Products dieser Grössen zu bilden; wenn sich also auch in jenem Product der Mittel die Kräfte im Mittel aufheben mögen; so brauchen sie es im Mittel des Products nicht zu thun, und thun dieses auch thatsächlich nicht. Die von van der Waals aus den Wirkungen an der Oberfläche, woselbst die Kräfte sich gegenseitig nicht aufheben, gegebene Ableitung der Grösse Kv ist also nicht recht befriedigend.¹⁾ Dass die von ihm mit K bezeichnete Grösse mit der hier benutzten nicht identisch ist, habe ich in meiner im Eingange dieser Abhandlung erwähnten Arbeit dargethan, auch habe ich dort nachgewiesen, dass sie durch die hier benutzte Grösse ersetzt werden muss. Wichtiger aber ist der folgende Umstand. Geht man von der Annahme einer molecularen Constitution der Körper aus, so findet man, wie aus den Gleichungen unter A II und B II zu ersehen, ein der Grösse Kv entsprechendes Glied $\kappa\Theta$. Diese beiden Grössen aber unterscheiden sich grundsätzlich von einander, jene ist proportional dem Volumen des ganzen Körpers, diese dagegen dem Volumen der Moleküle allein. Nun mögen sie zwar in der Grössenordnung einander entsprechen, in ihrem Verhalten werden sie aber sehr verschieden voneinander sein, da v jedenfalls mit Änderung der Verhältnisse stärker variiren wird, als Θ . Von $\kappa\Theta$ ist zu erwarten, dass es sich fast constant verhalten wird, von Kv dagegen nicht. Nur wenn der Körper stark comprimirt ist, wird man Kv und $\kappa\Theta$ als einander

1) Ich muss gestehen, dass ich diese Ableitung überhaupt nicht vollständig habe verstehen können. Sie dürfte auch kaum richtig sein, wie aus folgender Erwägung folgt. Da van der Waals alle Wirkungen im Innern vernachlässigt und nur die an der Oberfläche berücksichtigt, weil hier die Moleküle auf einer Seite frei sind, muss man seinen Ausdruck für das Virial auch finden, wenn man um die Masse eine Schicht gleicher Substanz sich gelegt denkt und die Wirkung dieser auf den ursprünglichen Körper berechnet, denn diese Wirkung zusammen mit der des Körpers geben an der Oberfläche verschwindende Kräfte. Geschieht das aber, so kommt nicht die Grösse Kv heraus, sondern, wie ohne weiteres zu ersehen ist, $-\frac{1}{2}HS$, also das auf Kv folgende der Oberfläche proportionale Glied. Die Berechnung ist dann nämlich genau die nämliche, wie die des äusseren Virials einer äussern Hülle. Mir scheint also die von van der Waals ausgeführte Berechnung aus den Laplace'schen Ausdrücken für die Capillaritätskräfte auf Fäden der Substanz nicht einwandfrei.

gleichwerthig ansehen können. Gleichungen, welche auf Grund der Formeln unter (II) abgeleitet sind, werden also von der van der Waals'schen Zustandsgleichung sehr verschieden sein und mit ihr nur für starke Verdichtung und starke Verdünnung übereinstimmen. Die van der Waals'sche Gleichung beruht auf einem Compromiss zwischen den Annahmen continuirlicher und molecularer Constitution der Körper, ähnlich wie hier die Gleichungen unter B I.

3. Gänzlich neu ist, dass in allen hier angegebenen Zustandsgleichungen auch Glieder enthalten sind, welche Flächenstücke proportional sind. Derartige Glieder habe ich in den anderweitig gegebenen Zustandsgleichungen stets vermisst und die Ueberzeugung, dass solche Glieder vorhanden sein müssen, hat mich auch veranlasst, diese complicirte und mühselige Rechnung zu unternehmen. Sind sie in den Ausdrücken für die potentielle Energie da — und dort hat ihr Vorhandensein Gauss bewiesen — dann können sie in den Ausdrücken für das Virial nicht wohl fehlen. Man kann sich nicht von vorneherein darauf berufen, dass die Coefficienten H , h gegen die K , k sehr klein sind, die Flächenglieder also zu vernachlässigen sein dürfen. Denn erstens gibt es Zustandsänderungen — es gehören dazu alle mit den Capillaritätserscheinungen verbundenen — bei denen nur diese Flächenglieder in Betracht kommen. Zweitens hat man gar keinen bestimmt Anhalt dafür, dass nicht die Flächenglieder durch die Grösse der Flächen das ersetzen können, was ihnen durch die Kleinheit der Coefficienten abgeht. Ich glaube dass diese Flächenglieder zwar in den beiden extremen Fällen, wo die Körper sehr stark verdichtet oder umgekehrt sehr stark verdünnt sind, allerdings von geringer Bedeutung sind, dass sie jedoch bei mittleren Verhältnissen in Betracht kommende Beträge erreichen können. Bemerkenswerth ist, dass die wichtigsten Flächenglieder in den Gleichungen subtractiv vertreten sind. Ausser von den wirkenden Kräften hängt der resultirende Betrag dieser beiden Glieder ab von dem Verhältniss der Grösse eines Moleküls zu der des ihm freistehenden Raumes, je kleiner dieses Verhältniss ist, desto mehr überwiegt unter gleichen Verhältnissen das von der Fläche des Moleküls abhängige Glied. Doch liegen die Verhältnisse nicht einfach genug, um ohne

ein tiefes Eindringen etwas aussagen zu können; ich behalte mir dieses für eine andere Gelegenheit vor.

4. Die Grössen A , B , C tragen dem Einfluss der Stosswirkungen Rechnung. Ueber ihre problematische Natur habe ich mich bereits ausgelassen. Sie sind auch noch insofern problematisch, als man nicht weiss, welchen von ihnen man eher Rechnung tragen muss. Die Grösse B ist nur die Summe der Grössen A und C . Dass aber, wenn die Atome aufeinander stossen, deren Einfluss den der Molecularstösse überwiegen kann, habe ich bereits bemerkt. A ist umgekehrt proportional dem Volumen des Körpers, c dem der Moleküle. Die Grössen stehen also zu einander in einem ähnlichen Verhältniss wie Kv und $k\Theta$, C ist die weniger variable von beiden. Van der Waals hat in seine Zustandsgleichung eine Grösse eingeführt von der, wohl auf Grund einer Ausserung Maxwell's, Lorentz in seiner bereits citirten Arbeit nachgewiesen hat, dass sie geeignet ist dem Virial der Stosskräfte Rechnung zu tragen. Sie bezieht sich auf die Stösse der Moleküle, die Stösse der Atome sind nicht berücksichtigt, weil die mittlere lebendige Kraft überhaupt nur aus den Bewegungen der Moleküle abgeleitet ist. Dass die hier für A , B , C gegebenen Ausdrücke auf Grund der Untersuchungen von Heinrich Hertz auch die Deformation der Moleküle und Atome bei den Zusammenstossen in Rechnung stellen, hat nur äusserlichen Werth. Doch ist es immerhin gut in den Gleichungen auch Glieder zu haben, welche von anderen Potenzen der Temperatur abhängen als der ersten Potenz und für das Vorhandensein dieser Glieder einen physikalischen Grund angeben zu können.

5. Die Beziehung zwischen dem mittleren Virial bez. der mittleren lebendigen Kraft oder der absoluten Temperatur und der mittleren potentiellen Energie (äusseren und inneren) ist, glaube ich, hier zum ersten Male in aller Vollständigkeit gegeben. Wie weit van der Waals diese Beziehung gekannt hat, ist aus seiner citirten Arbeit nicht zu ersehen. Acceptirt man jedoch die hier dargelegte Berechnungsweise aus den einzelnen Molecularwirkungen auch für die potentielle Energie, so folgt, dass die Capillaritätstheorie nach Gauss einer gewissen Umarbeitung bedarf, welche bei anderer Gelegenheit

vorgenommen werden soll. Auch glaube ich, dass die vorgenannte Beziehung noch in anderer Hinsicht von Bedeutung werden kann.

6. Was die hier benutzten Hypothesen anbetrifft, so unterscheiden sie sich nicht wesentlich von den sonst üblichen. Doch ist hervorzuheben, dass von allen innerhalb eines Körpers wirkenden Fernkräften angenommen ist, dass sie nur von den Abständen der wirksamen Theile abhängen, und dass auch die die Atome im Molecul zusammehaltenden chemischen Kräfte als solche Fernkräfte behandelt sind. Die Grössen K , H , H' , h_1 , h_2 , h'_1 , h'_2 hängen wesentlich von den gewöhnlichen Anziehungskräften ab, die k und k' hauptsächlich von den in einem Molecul herrschenden chemischen Kräften. Dass solche Hypothesen nöthig sind, ist eine grosse Schwäche der Theorie, ich weiss sie aber nicht zu umgehen. Von der Existenz von Kräften zwischen den Massentheilchen und dem die Körper durchdringenden und erfüllenden Aether ist in diesen Entwickelungen abgesehen.

7. Endlich ist hervorzuheben, dass die absolute Temperatur als proportional der lebendigen Kraft der Gesammtbewegungen sowohl als auch derjenigen der fortschreitenden Bewegung der Moleküle angesetzt ist. Gewöhnlich wird sie nur als proportional der lebendigen Kraft der ortscreitenden Bewegung der Moleküle betrachtet, doch lässt man letztere zu derjenigen der Gesammbewegung in einem constanten Verhältniss stehen. Da übrigens die Bewegung selbst explicite nur in denjenigen Gliedern enthalten ist, welche den Stossvirialen Rechnung tragen, wird man bei abweichender Ansicht nur das Stossvirial der Atome zu entfernen haben. Die Gleichungen kann man dann mit entsprechender Umdeutung beibehalten. Doch kann die Entscheidung nur bei der Erfahrung liegen. Die Anwendung der Formeln, insbesondere auch auf die Ableitung der absoluten Temperaturscala, behalte ich einer späteren Arbeit vor.

8. Zuletzt habe ich noch einiges in Bezug auf die in den Gleichungen vertretenen Coefficienten zu erwähnen. Wir können diese Coefficienten auch in folgender Form darstellen:

$$K = (K) \frac{1}{v^3}, \quad H = (H) \frac{1}{v^3}, \quad H' = (H') \frac{P}{v},$$

$$k = (k) \frac{1}{r^3}, \quad h = (h) \frac{1}{r^3}, \quad h_1 = (h_1) \frac{1}{r} \frac{\Theta}{v^3}, \quad h_2 = (h_2) \frac{1}{r} \frac{\Theta}{v(v - N \frac{4}{3} \pi (a'^3 - a^3))},$$

K, H, h_1, h_2 variiren also umgekehrt proportional dem Quadrat des Volumens des Körpers, k, h umgekehrt proportional dem Quadrate des Volumes des Moleküls. H' ist umgekehrt proportional dem Volumen des Körpers; darf man $W_1 = W$ setzen, was wohl angesichts der Kleinheit des mit $1/W_1$ multiplizirten Gliedes gestattet ist, so variiren auch h'_1 und h'_2 wie H' . Doch hängen H', h'_1, h'_2 auch von der Beschaffenheit der den Körper umgebenden Hülle ab, die sich im Laufe der Zustandsänderung gleichfalls ändern kann (etwa indem Dampf entwickelt wird). Die eingeklammerten Grössen und die ihnen entsprechenden $(h'_1), (h'_2)$ brauchen nicht constant zu sein, sie können noch von der Temperatur abhängen. Von (H) wissen wir sicher, dass es mit der Temperatur variirt, von (K) ist dieses anzunehmen, da es dem H entspricht, gleichfalls von $(k), (h)$ etc. So kann z. B. bei starker Auflösung des Moleküls $\vartheta_o = 0$, bei starker innerer Concentrirung dagegen $\vartheta_o = \vartheta(\epsilon)$ sein. (k) variirt dann von $\pi \vartheta(o)$ bis 0. Gleiches gilt von den anderen Grössen. Doch werden — extreme Verhältnisse ausgeschlossen — die Grössen $(k), (h), (h_1), (h'_1), (h'_2)$ weniger veränderlich sein, als die $(K), (H)$. Bestimmtes lässt sich hierüber jedoch nicht aussagen, weil wir die Gesetze der Kraftwirkungen zwischen den Körpertheilchen nicht kennen. Die Grössen b, b' sind lediglich proportional dem Volumen des Moleküle bez. der Atome des Körpers. Da das der Atome constant sein muss, ist b' eine Constante, b braucht es jedoch nicht zu sein.

adrat
l den
t pro
etzen,
cirten
e H ,
er des
tands
f ent
ihnen
in, w
wissen
(K) ist
lls von
oleculi
 $= \vartheta(\phi)$
lt von
altniss
weniger
st sich
ze der
kennen
en der
Atome
jedoch

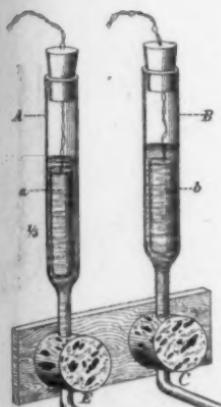


Fig. 1.

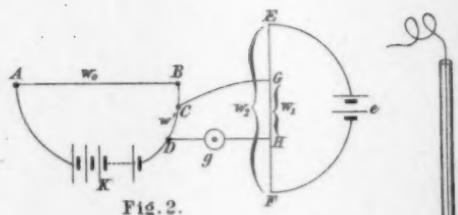


Fig. 2.

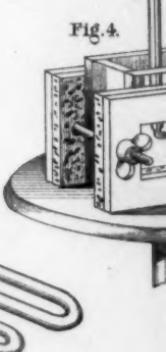


Fig. 4.

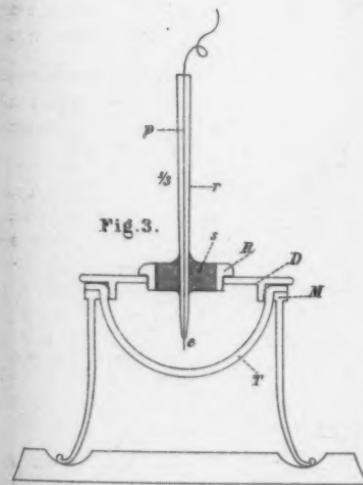


Fig. 3.

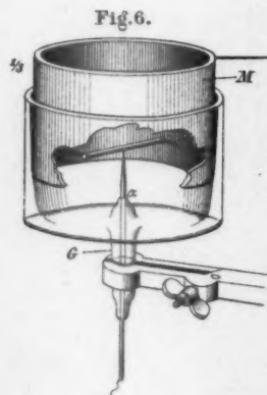


Fig. 6.

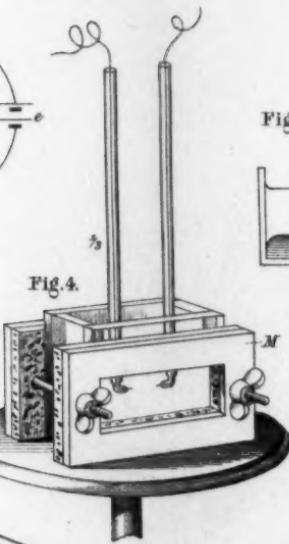


Fig. 4.

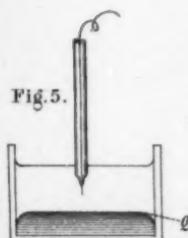


Fig. 5

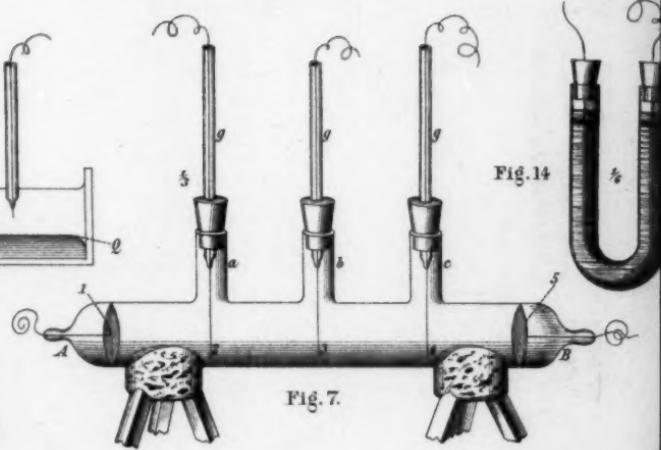


Fig. 7.

Fig. 14

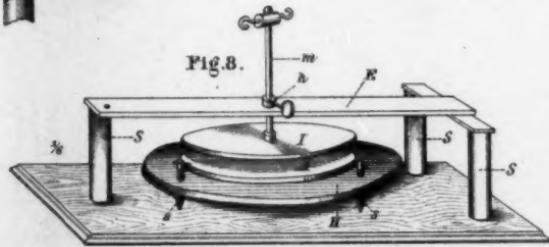


FIG. 8

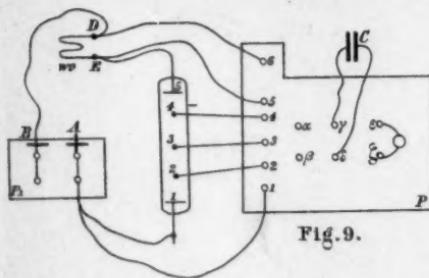
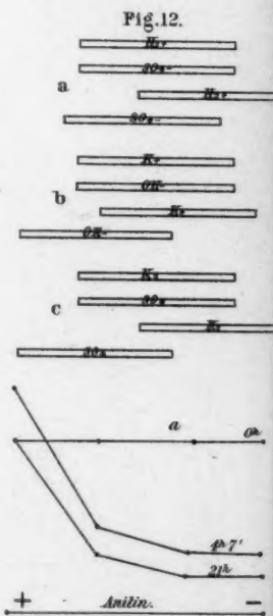
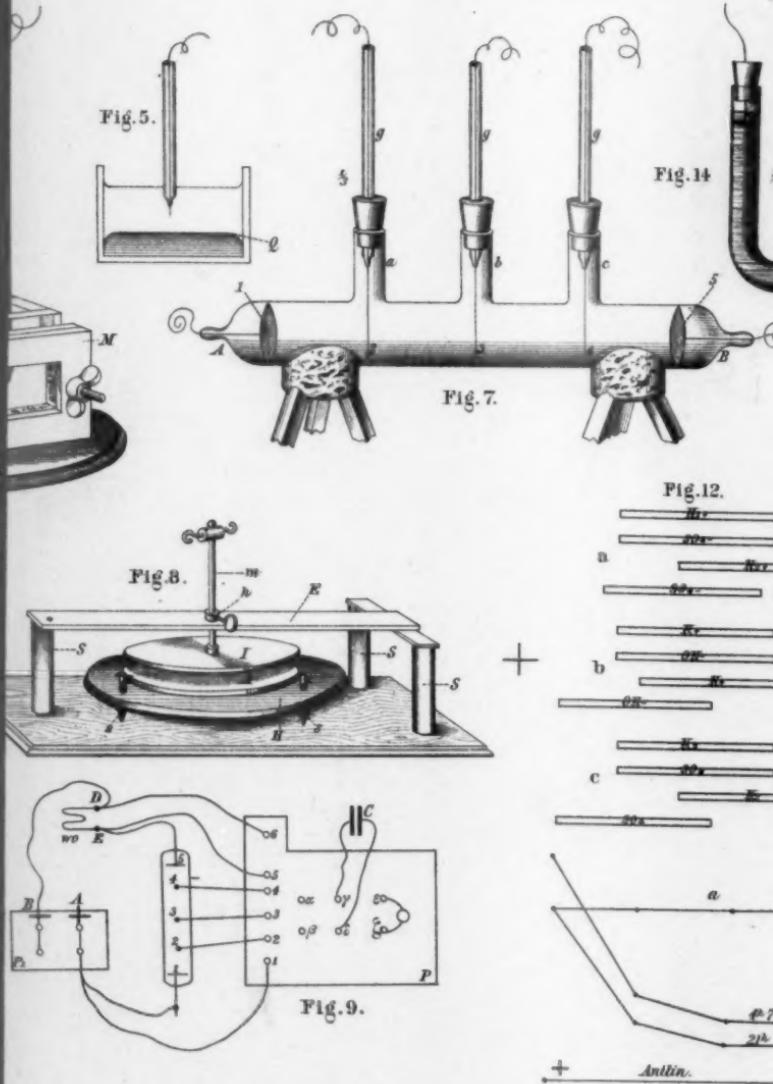


Fig. 9.



Warburg.



Warburg.

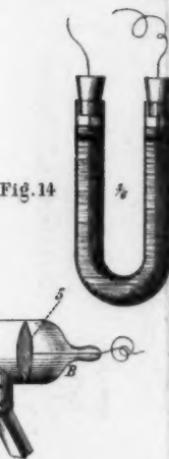


Fig. 14

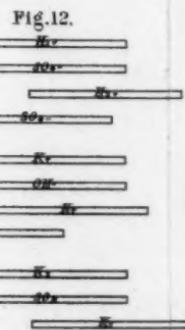
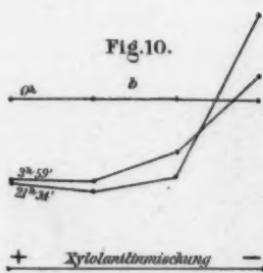
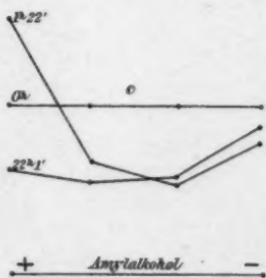


Fig.10.



+ Xyloantimischung



Amylalkohol

Fig. 1.

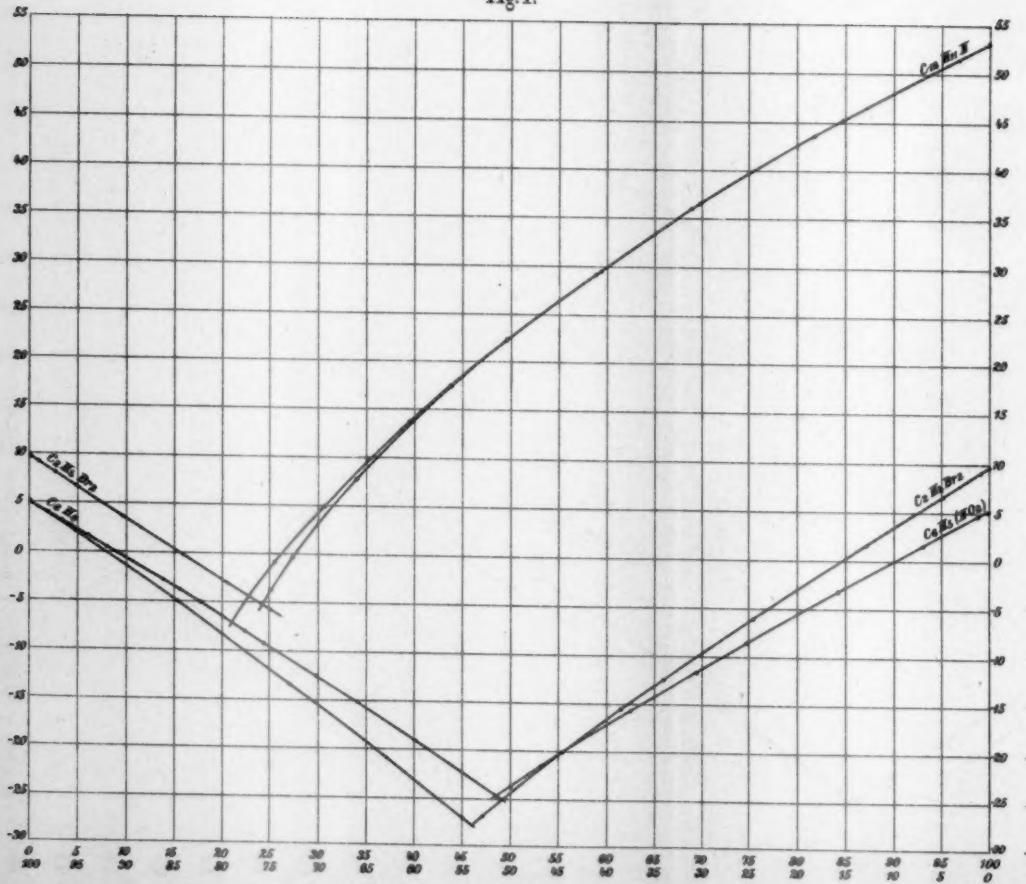


Fig. 2.

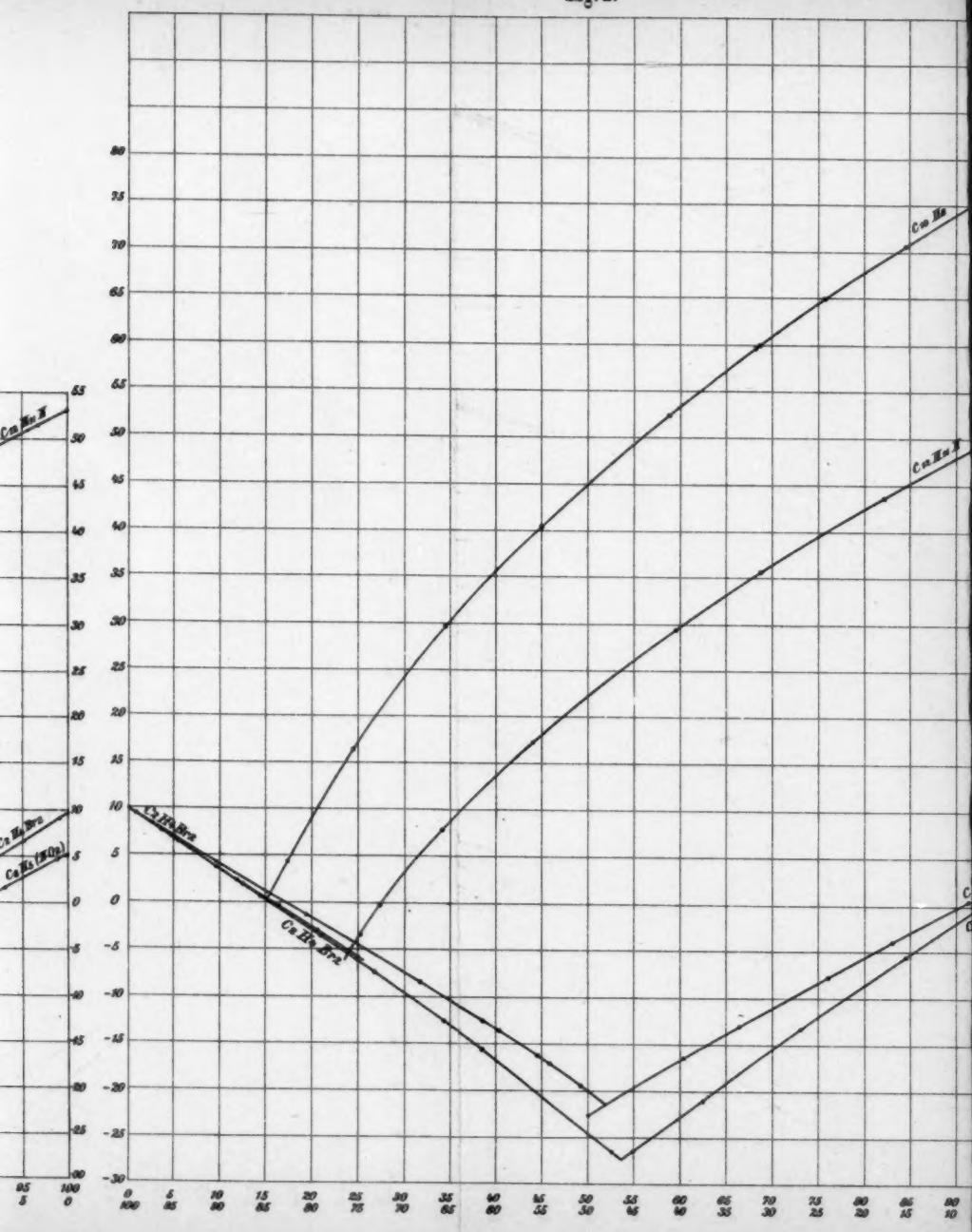


Fig. 3.

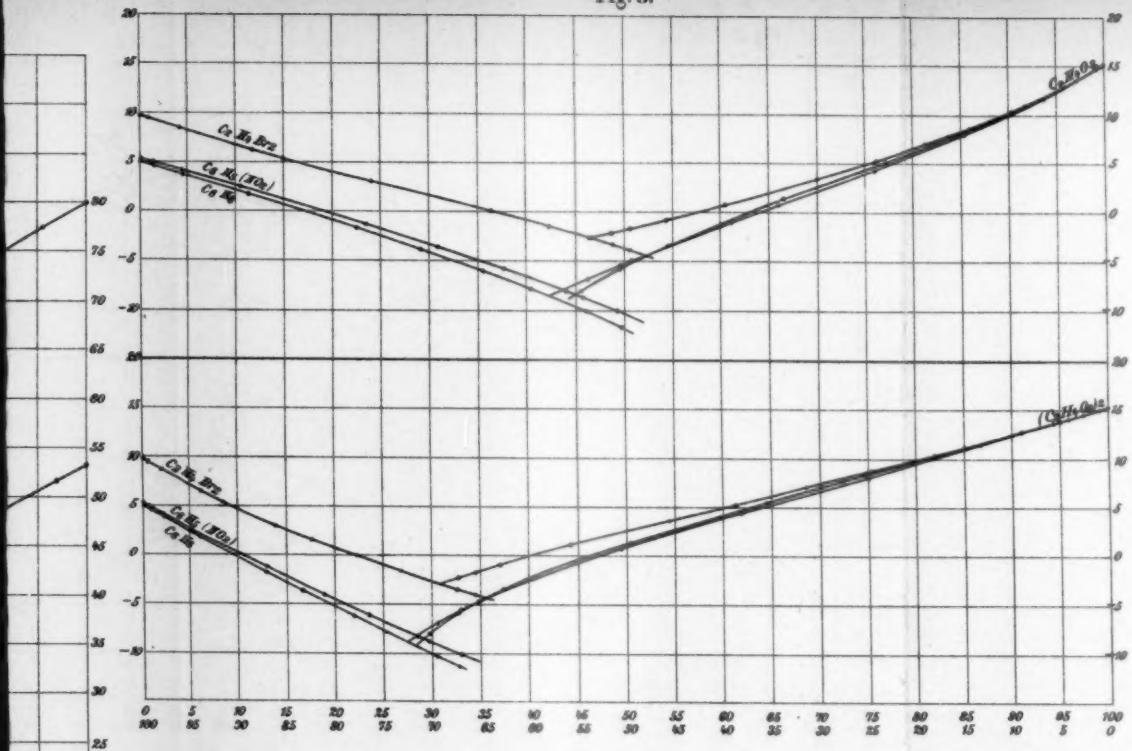
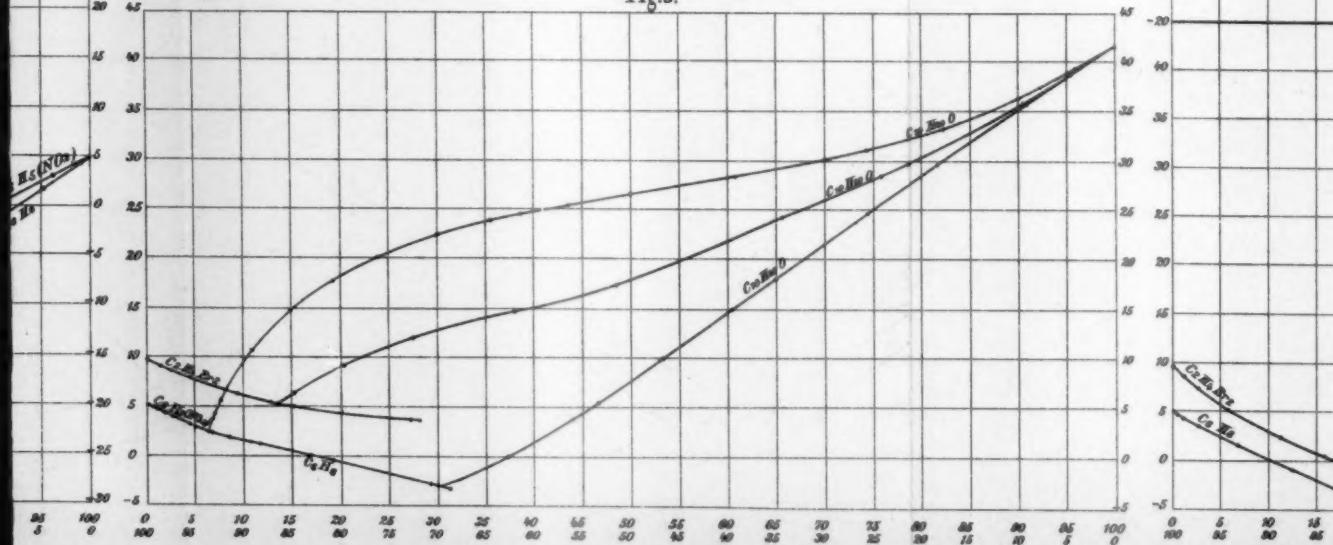
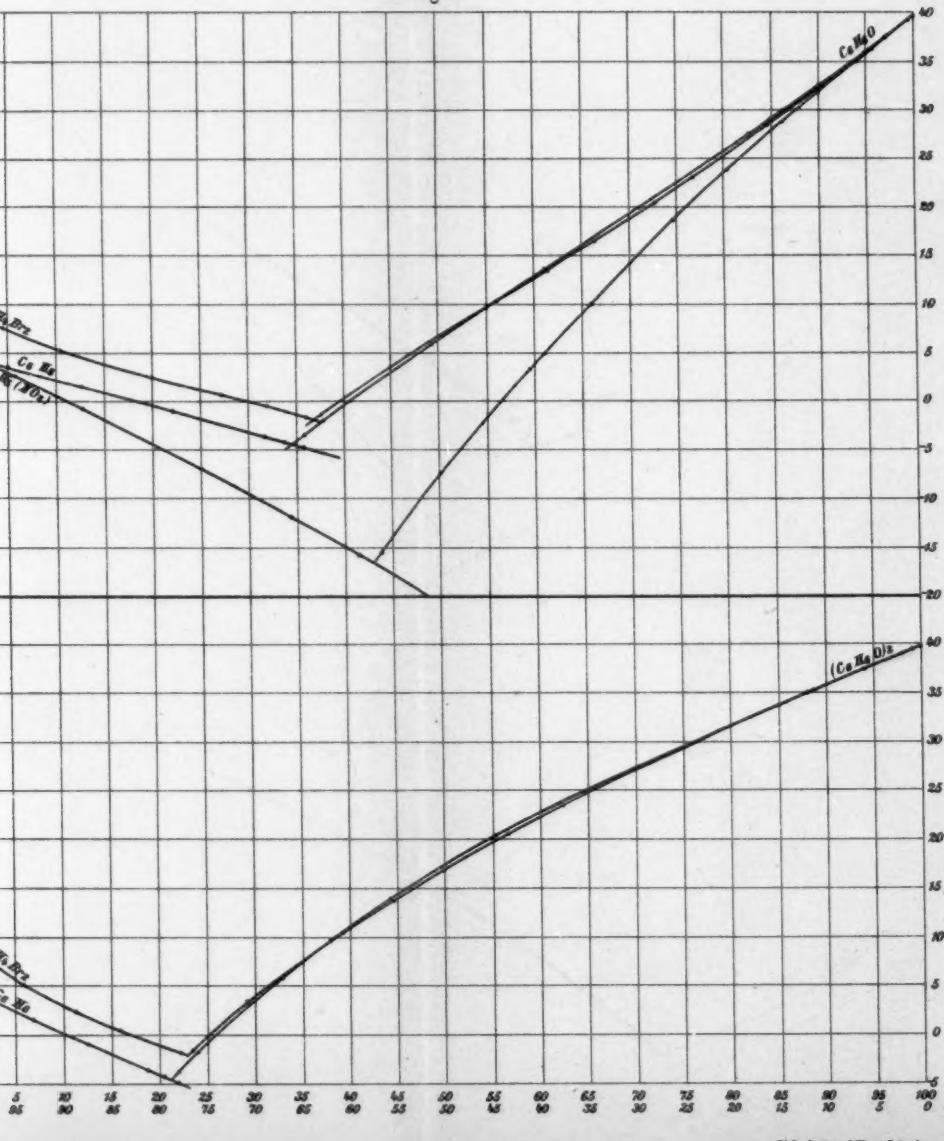


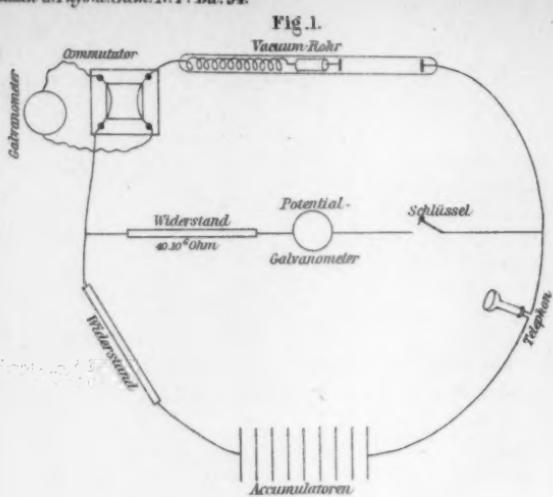
Fig. 5.



Dahms.

Fig. 4.





Volt
700

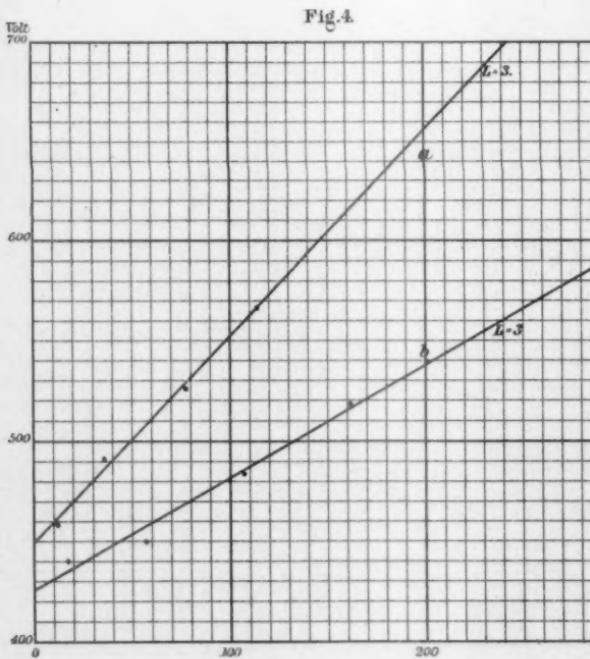


Fig. 2.

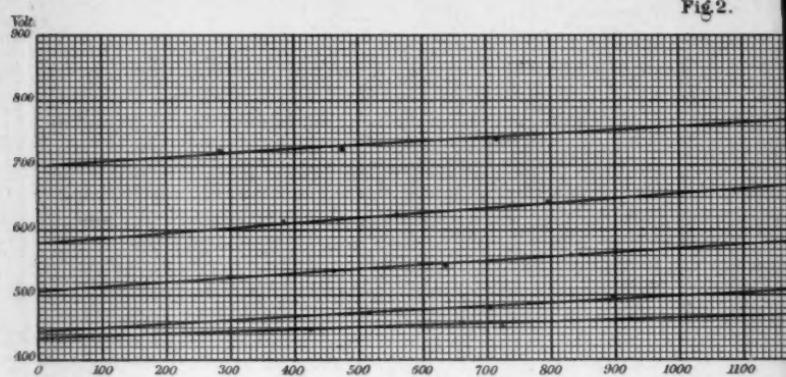
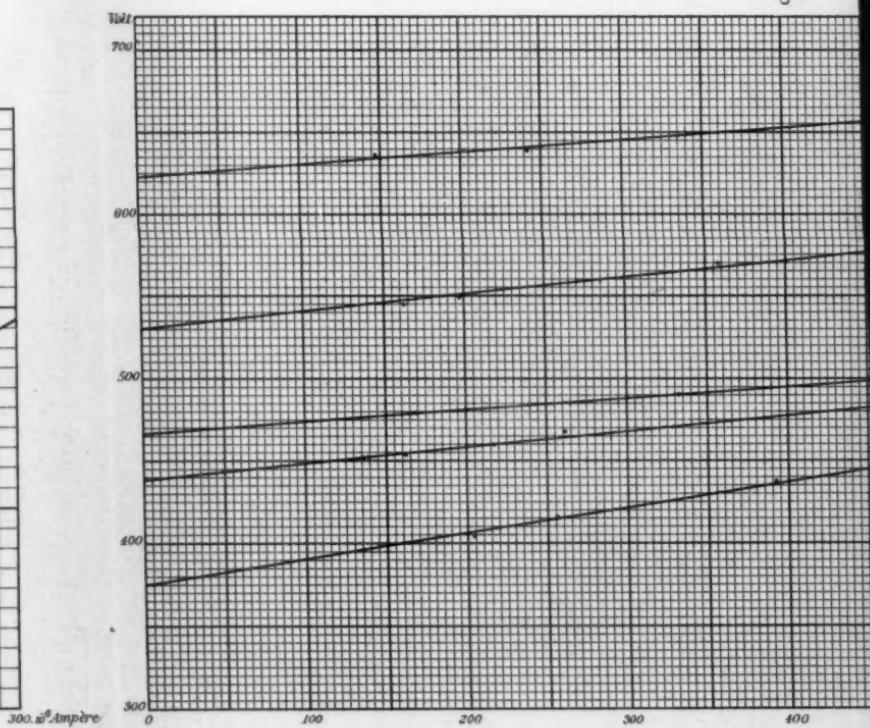
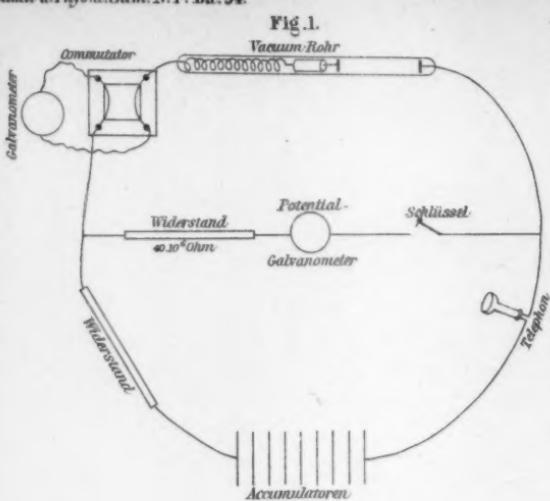


Fig. 3.



Mebius.



Volt
700

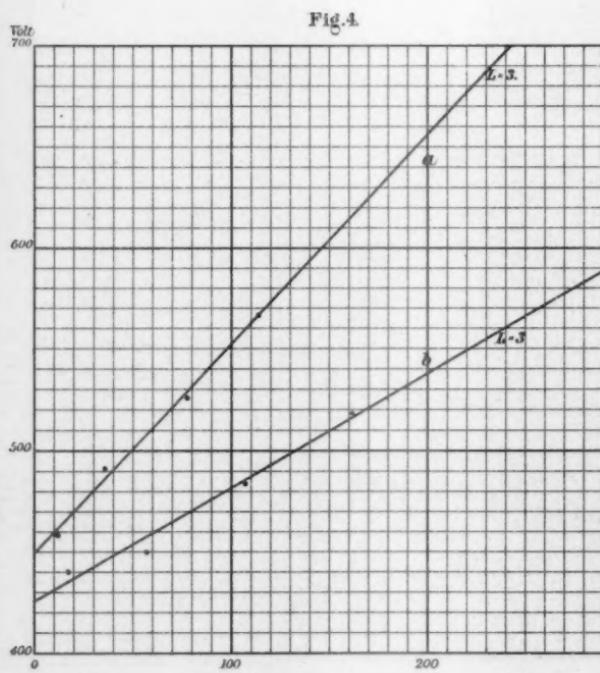


Fig. 2.

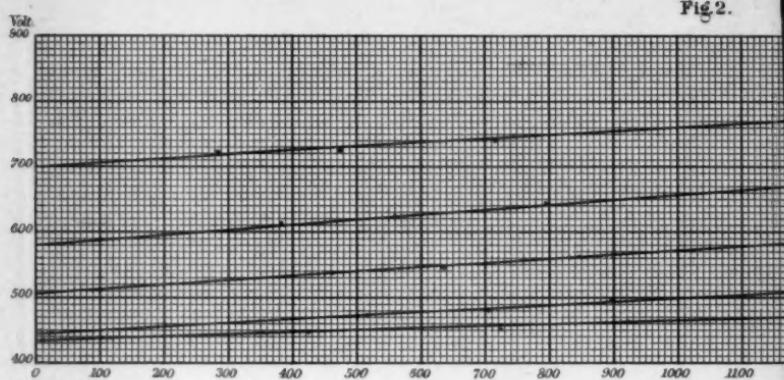
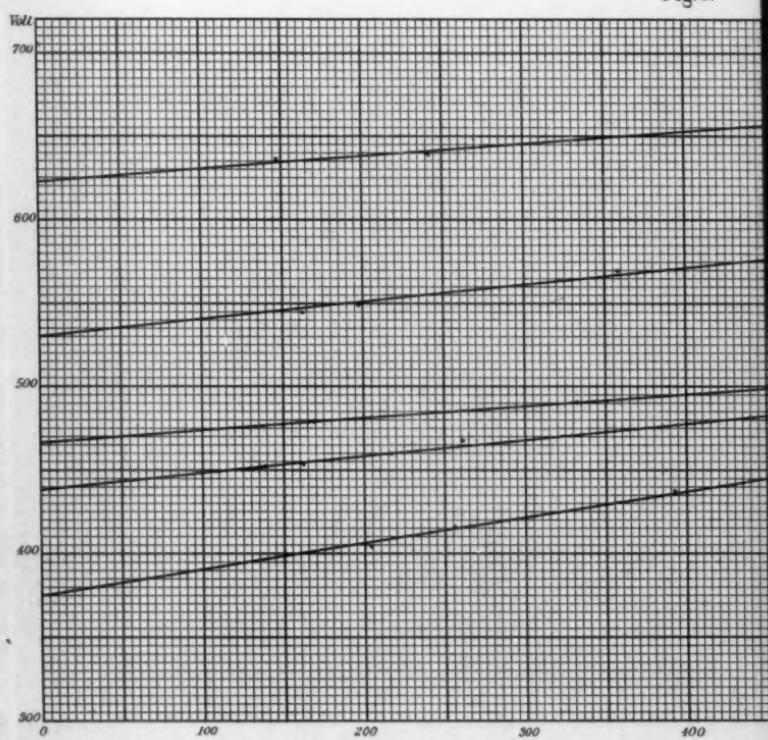


Fig. 3.



Möbius.

Fig. 2.

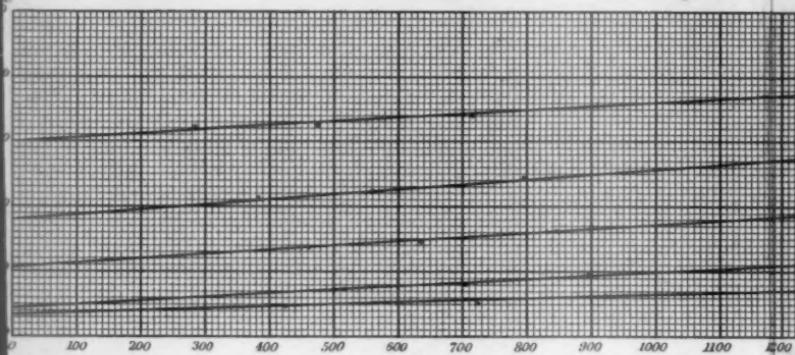
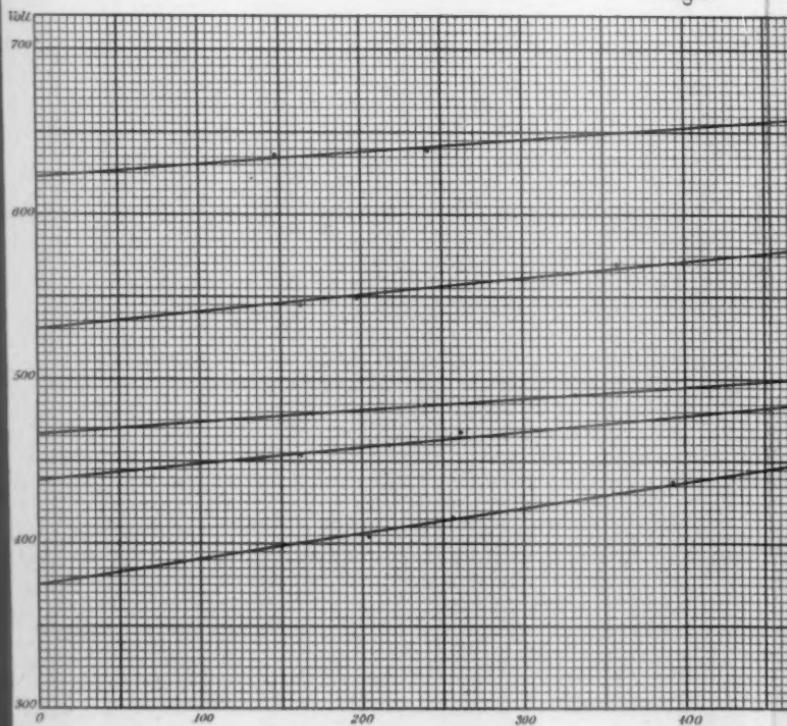


Fig. 3.



Mebius.

Taf. V.

Fig. 2.

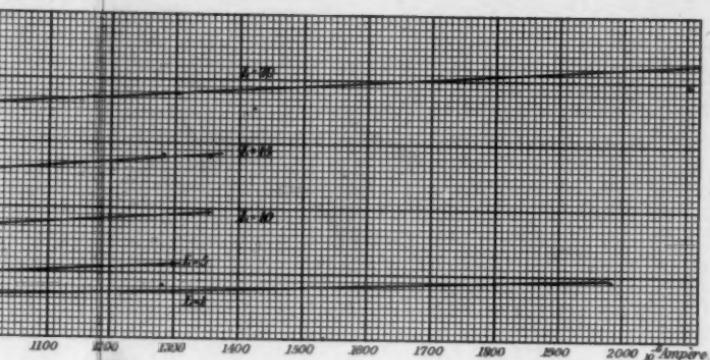
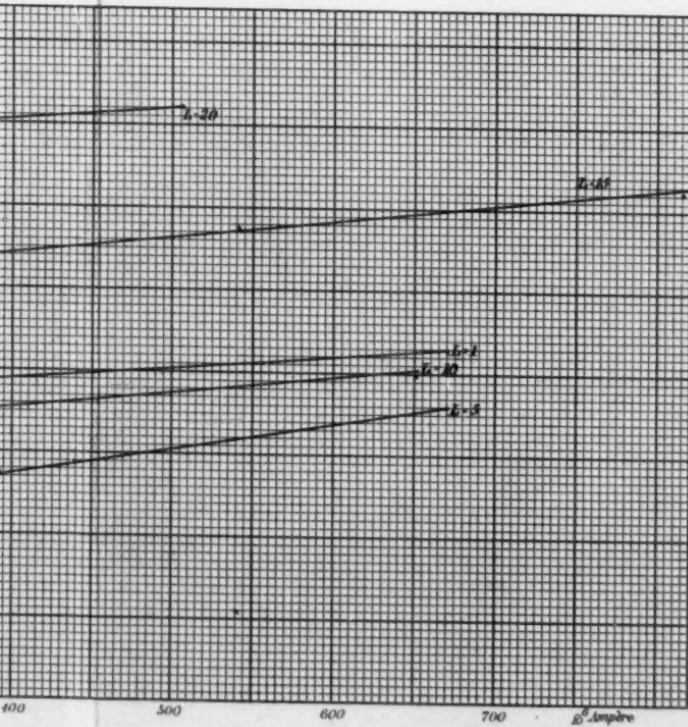


Fig. 3.



N
C
pl
m
E
zu
de
lic
se
U
ge

Hermann von Helmholtz'

Namen ist auf das Innigste mit den Annalen der Physik und Chemie verknüpft.

Seine hohe wissenschaftliche Stellung und seine in allen physikalischen Gebieten erprobte Erfahrung befähigten ihn mehr als jeden Andern, in schwierigen Fällen eine sichere Entscheidung über die Aufnahme der einzelnen Abhandlungen zu fällen. Durch seinen Tod haben die Annalen nicht nur den hervorragendsten Mitarbeiter, sondern auch einen vorzüglichen und treuen Berather verloren.

In dankbarem Andenken an den grossen Gelehrten und seine unschätzbare Mitwirkung sei es gestattet, eine kurze Uebersicht über seine wissenschaftlichen Leistungen hier zu geben.

Bald aber entstand, wohl auch durch den Einfluss von Mitscherlich, wie in Paris, so in Berlin ein Centrum naturwissenschaftlicher, insbesondere physikalischer Thätigkeit.

Die Berliner Physiker Poggendorff, Riess, Dove, Magnus standen ganz auf dem Boden der positiven Richtung. Es war vielleicht der unmittelbare Eindruck der ihnen mit Recht unsympathischen, mit grosser Sicherheit ausgesprochenen und oft gerade das Gegentheil des Thatsächlichen enthaltenden Sätze der Hegel'schen Schule, die sie dazu führte, sich in ihren vorzüglichen Arbeiten fast ausschliesslich auf die Erfahrung, auf das Experiment zu beschränken. Magnus, der durch seine Vorlesungen, durch seine physikalischen Unterweisungen im Laboratorium und sein Colloquium über die neuesten Forschungen in der Physik einen ganz besonderen Einfluss auf die Bildung der jüngeren Physiker ausübte, betrachtete die experimentelle und die mathematische Physik als getrennte Gebiete. Im Gegensatz zu der Königsberger Schule warnte er wiederholt vor zu eingehender Beschäftigung mit der Mathematik, ja auch vor den Arbeiten seiner eigenen Schüler, welche etwa ein Gebiet der Physik mit einem anderen scheinbar ferner liegenden vereinigten.

Mag auch dieses durch die frühere historische Entwicklung der Wissenschaft bedingte Vorgehen einseitig und nüchtern erscheinen; so war es doch nothwendig, um für allgemeine theoretische Betrachtungen, so weit sie nicht lediglich mathematischer Natur waren, unabhängig von metaphysischen Anschauungen einen festen realen Boden zu schaffen. So ist es sehr bemerkenswerth, dass die Begründer der neuen Gastheorie, Krönig und Clausius, Schüler von Magnus sind. Wie verschieden allgemeine physikalische Probleme durch genial veranlagte Denker behandelt wurden, die dieser mehr experimentellen oder der früheren mehr metaphysischen Richtung angehörten, erkennet man z. B. beim Durchlesen der Abhandlungen von Helmholtz und Robert Mayer.

Die zu weit gehende Specialisirung in der empirischen physikalischen Forschung trug, wie jede zu einseitige Richtung, den Keim des Gegensatzes in sich, der sie wieder zu einer allgemeineren Behandlung führen musste. Besonders charakteristisch ist es, dass gerade aus dem Colloquium von Magnus

die demselben mit den Jahren allmählich entwachsenden Mitglieder in der im Jahre 1845 gegründeten physikalischen Gesellschaft auch über das Gebiet der experimentellen Physik hinausgehende Bestrebungen hegten und förderten. Von hervorragender Bedeutung war hierfür die Beteiligung einer Anzahl hochbegabter, jüngerer Physiologen, an ihrer Spitze E. Brücke, E. du Bois-Reymond. Die Zeit der Naturphilosophie war freilich so gut wie abgelaufen, dennoch blieb von ihr noch immer die unklare Vorstellung der Lebenskraft übrig, welche die organisierten Lebewesen vor den unorganischen Körpern auszeichnen sollte. Sollte die Annahme der Lebenskraft vollkommen zurückgedrängt werden, so mussten die Physiologen zeigen, wie weit sich die Lebenserscheinungen aus den verschiedenartigen physikalischen und chemischen Vorgängen erklären lassen.

Die dadurch bedingte Vielseitigkeit des Forschens übertrug sich auf die jüngeren Physiker und Chemiker.

So begann die gegenwärtige Periode, deren hohes Endziel eine Zusammenfassung und Begründung der Naturerscheinungen aus einem einheitlichen Grundprincip sein musste und noch ist. Nicht nur die eigentlichen Gebiete der Physik, Chemie und Physiologie musste dieses Studium umfassen, sondern auch die von ihnen abhängige Psychophysik, sowie die physikalischen und physiologischen Grundlagen der Künste, der Musik, der Malerei.

In aufrichtiger, freundschaftlicher Theilnahme wurden in dem unvergesslichen Kreise der physikalischen Gesellschaft die Leistungen eines Jeden anerkannt und gegenseitig gefördert. In neidlosem Wetteifer strebten die Zeitgenossen, denen sich auch von Seiten der Technik hochbegabte Gefährten zugesellten, — wir nennen nur Werner Siemens, — vereint ihren gemeinsamen Zielen zu. Ihre Art des Arbeitens, ihre Errungenschaften haben der naturwissenschaftlichen Forschung bis in die neueste Zeit ihren Stempel aufgedrückt.

Zu diesem Kreise und seinen Bestrebungen gehörte voll und ganz, neben manchen Forschern ersten Ranges, in seiner Universalität und Genialität als der weitaus bedeutendste, Alle überragend, Hermann Helmholtz. Mit seinem umfassenden Geiste leistete er in allen Einzelheiten Grosses und vereinte sie mit einander in allgemeinerer, höherer Anschauung.

Hermann Helmholtz wurde am 31. August 1821 zu Potsdam geboren, wo sein Vater Gymnasiallehrer war. Seine Mutter war die Tochter eines hannoverschen Artillerieoffiziers, eines directen Nachkommen des Penne, von dem der Name Pennsylvanien herrührt.

Wenn er von sich selbst erzählt, dass er als ein schwächliches Kind viel auf das Spiel im elterlichen Hause angewiesen war, so erkennt man die für die Wissenschaft so bedeutsamen Folgen hiervon auch noch in späteren Jahren, wo er mit seinem oft stillen, in sich gekehrten Wesen die wissenschaftlichen Probleme in sich verarbeitete. Seinem für die Mathematik und Naturforschung angelegten Geist entsprach es vollkommen, dass er als Knabe im Spiel den Aufbau geometrischer Gebilde bevorzugte und sich in der Schule nur schwer mit den oft willkürlich und unzusammenhängend erscheinenden grammatischen Regeln befriedigte. Dagegen hatte er volles Interesse an den Erzeugnissen der classischen Literatur und dem organisch gegliederten Aufbau der Sprache. Noch als Student las er Lokmän's Fabeln in der arabischen Ursprache. Er hat dieses literarische Interesse bis in sein Alter bewahrt. Und wenn er als Jüngling auf Spaziergängen mit seinem Vater und einem von dessen Freunden an ihren philosophisch-metaphysischen, zu keinem Ziele führenden Gesprächen im Hegel'schen und Fichte'schen Sinne wenig Interesse fand, so theilte er darin die auch anderen, wenn auch minder begabten Naturforschern angeborene Neigung, stets an die feste Basis der Realität anzuknüpfen. Dass er indess in seiner Universalität auch Geschmack und eingehendes Verständniß für tiefer begründete philosophische Entwickelungen in reichem Maasse besass, beweist seine spätere eingehende und kritische Beschäftigung mit Kant.

Von den vielen Geistesgaben, welche Helmholtz zu Theil geworden waren, war aber vielleicht die wichtigste der innere Zwang und die Fähigkeit, ein jedes Problem in der einfachsten Weise zu erfassen, auf das zweckmässigste durchzudenken und von allen Seiten zu betrachten, bis seine Lösung, sei es vollständig, sei es wenigstens für eine Reihe von Fällen zu einem klaren gesicherten Abschluss gekommen war. Diese Begabung verlieh den Forschungen von Helmholtz die emi-

nente Klarheit, mit der er jederzeit zielbewusst seine grossen Arbeiten durchführte. Dazu half ihm eine ganz ausserordentliche mathematische Befähigung. Gegen Ende seiner Studienzeit reichten seine Kenntnisse kaum weiter, als wie sie etwa dem Werk von Navier über Differentialrechnung entsprechen: und dennoch las er bald darauf mit grosser Leichtigkeit schwierige Abhandlungen von Poisson. Durch eigenes Arbeiten erreichte er bei der Behandlung mathematisch-physikalischer Probleme eine Höhe, wie nur wenige Mathematiker und mathematische Physiker, sowohl in der ihm freilich stets nur als Mittel dienenden formalen Behandlung, als auch in der Conception weittragender allgemeiner Fundamentalsätze.

Für die Sammlung der nöthigen verschiedenartigsten Kenntnisse, die bei der Allgemeinheit der Anlage von Helmholtz die reichsten Früchte tragen mussten, war es eine günstige Fügung, dass er sich infolge äusserer Verhältnisse nicht sofort eigenen Specialforschungen widmen konnte. Er musste sich erst in dem Friedrich Wilhelms-Institut, der sogenannten Pepinière in Berlin, auf den Beruf eines Militärarztes vorbereiten, und dann, nach Absolvirung eines praktischen Cursus in der Charité in Berlin, als „Compagniechirurgus“ die ihm durch die Vorbildung in der Pepinière auferlegte militärärztliche Dienstzeit in Potsdam wenigstens theilweise absolviren.

Der Kampf mit der Geringfügigkeit der literarischen und experimentellen Hülfsmittel in der Pepinière und in Potsdam drückte seinen Forschungstrieb nicht nieder. Als es ihm während seiner Studienzeit gelang, ein Mikroskop zu erwerben, benutzte er es sofort zu seiner ersten wissenschaftlichen Forschung, auf Anregung von Joh. Müller zur Bearbeitung seiner übrigens durchaus selbständigen Promotionsschrift über die Ganglien der Invertebraten (1842); einer Abhandlung von dauerndem Werth, da in ihr der Zusammenhang zwischen Nervenfasern mit Nervenzellen nachgewiesen ist. Letztere sind hiernach als centrale Organe anzusehen.

Dieser Arbeit sind später noch einige andere anatomische gefolgt; über die Rippen und die Armmuskeln (1856) und über die Gehörknöchelchen (1868).

Noch während seines Aufenthaltes in Berlin wendete sich Helmholtz einem früher namentlich von Schwann bearbeiteten

Thema zu „über Gährung und Fäulniss“. Der erste Theil desselben, über den Einfluss des Sauerstoffs auf die Gährung, wurde im Laboratorium von Magnus ausgeführt. Helmholtz zeigt, dass der Sauerstoff nicht die Ursache jener Processe ist, dass auch nicht die aus den Hefepilzen abgeschiedenen Stoffe für sich es sind, da sich die Gährung durch poröse Membranen nicht fortpflanzt, durch welche sie hätten voraussichtlich hindurch diffundiren sollen. Leider gestattete ihm die Unvollkommenheit seines Mikroskopes kein tieferes Studium der bei der Fäulniss einwirkenden Organismen.

Als Militärarzt in Potsdam arbeitete Helmholtz im Gebiet der Physik und Physiologie zuerst theoretisch-literarisch weiter. Vor allem veröffentlichte er seine fundamentale Schrift über die Erhaltung der Kraft (1847). Diese, wohl seit Jahrhunderten die bedeutendste Leistung auf dem Gebiete der Naturwissenschaften, ist die *erste* physikalische Arbeit von Helmholtz.

Durch den Gang seiner Laufbahn wurde er darauf längere Zeit von rein physikalischen Forschungen abgezogen. Als er durch Fürsprache von Alexander v. Humboldt aus dem Militärdienst entlassen war, erhielt er infolge einer Empfehlung seines Vorgängers Brücke an Johannes Müller die Stellung als Lehrer der Anatomie an der Kunstabademie in Berlin (1848). Dann wurde er als Professor der Physiologie und pathologischen Anatomie nach Königsberg (1849), und als Professor der Anatomie und Physiologie nach Bonn (1855) berufen. Inzwischen blieb er in diesen Doppelstellungen wesentlich der physiologischen Richtung treu. Er konnte dies um so leichter, als infolge der mannigfachen, tief eingreifenden Arbeiten von Ernst Heinrich Weber, Ludwig, E. du Bois-Reymond, Brücke und seiner eigenen die Physiologie sich immer mehr zu einer selbständigen Wissenschaft ausgebildet hatte. Infolgedessen wurde ihm auch die für die Physiologie allein gegründete Professur (1858) in Heidelberg übertragen.

Entsprechend der neueren physiologischen Richtung suchte auch Helmholtz die Lebensvorgänge immer mehr auf exakte physikalisch-chemische Grundlagen zurückzuführen. In Anknüpfung an seine und seiner Vorgänger Vorstellungen über die Beziehungen zwischen Wärme und Arbeit wies er mittels Thermoelementen nach, dass die Muskeln nicht nur durch das

Eintreten von Blut erwärmt werden, sondern dass die verbrauchte Arbeit bei ihrer Contraction sich z. B. in Wärme umsetzt.

Dann aber vertiefte er sich in das aussichtsreiche, aber besonders schwierige Gebiet, in welchem die Eindrücke der äusseren Erscheinungen mit ihrer Wahrnehmung und Empfindung, sowie mit den darauf folgenden psychischen Reactionen verknüpft werden sollen, in das Studium der Sinneswahrnehmungen.

In seinen electro-physiologischen Forschungen hatte E. du Bois-Reymond gelehrt, die experimentellen Hülfsmittel der Physik in der von ihm erreichten hohen Vollkommenheit auf das Studium physiologischer Vorgänge anzuwenden. Als bald löste Helmholtz eins der schwierigsten Probleme dieses Gebietes, die Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Nervenreizes (1850). Der experimentellen Anordnung und Ausführung dieser Versuche lag einerseits die Registrirung mittels des von ihm construirten Myographiums, andererseits die Methode von Pouillet zur Messung kleinsten Zeiten zu Grunde. Selbst die erfahrensten Physiologen hatten nicht gehofft, diese Messungen mit Erfolg durchführen zu können. Helmholtz erwies sich dabei als einer der geistvollsten und geschicktesten Experimentatoren.

Die Geschwindigkeit jener Fortpflanzung, welche man früher für unendlich gross gehalten hatte, war etwa nur 30 m in der Secunde; man konnte also nicht mehr annehmen, dass sie, etwa wie die Lichtbewegung, mit enormer Geschwindigkeit durch Schwingungen eines besonderen Agens fortschritte.

Noch weit geringer wurde die Geschwindigkeit der Reflexleitung im Rückenmark gefunden. Auch die Contraction des Muskels beginnt nicht unmittelbar mit dem Nervenreiz, obgleich bereits vor derselben, in dem Stadium der „latenten Energie“ electrische, andere Nerven erregende Schwankungen darin nachzuweisen sind.

Dann wendete sich Helmholtz den Untersuchungen der Sinnesorgane selbst zu, denen des Auges und des Ohres. In ihnen legte er in umfassendster Weise die äusseren Functionen, das Zustandekommen der Wahrnehmungen in physikalischer und physiologischer Beziehung, ihre psychologische Bedeutung und sogar ihr Verhältniss zur Aesthetik klar.

Bei der Untersuchung des Auges war es zunächst erforderlich, die anatomischen und geometrischen Verhältnisse bei seinen Bewegungen und mechanischen Veränderungen genauer als bisher zu studiren. Hierzu construirte Helmholtz das wichtige *Ophthalmometer*, dessen Princip, wenn auch nur entfernt, an das des Heliometers erinnert.

Dasselbe wurde zuerst zur Messung der Grösse des Hornhautbildes, bez. der Krümmung der Hornhaut verwendet.

Diese Arbeiten sind zu den besten zu zählen, welche wir in der Anatomie besitzen.

Für die Betrachtung der inneren Theile des Auges erfand Helmholtz den *Augenspiegel* (1851).

Als Brücke gezeigt hatte, dass man durch Reflexion von Licht von einer schräggestellten Glasplatte in das Innere eines menschlichen Auges hinein dasselbe durch das Glas hindurch erleuchtet sehen konnte, fasste Helmholtz kurz darauf den Gedanken, die Brechung der Augenmedien durch ein vor das Auge des Beobachters gehaltenes Linsenglas zu compensiren um so die Einzelheiten im erleuchteten Auge scharf und deutlich zu sehen.

So entstand der Augenspiegel, durch dessen Anwendung die sichere Untersuchung des gesunden und kranken Auges ermöglicht und die Augenheilkunde in segensreichster Weise auf einen ganz neuen Standpunkt erhoben wurde. — Helmholtz hat seiner Erfindung als solcher nach Brücke's Beobachtungen keinen besonders hohen wissenschaftlichen Werth beigelegt, indess eben in der scheinbar geringfügigen Anwendung der Beobachtungslinse zeigt sich sein genialer Blick.

Nach Festlegung dieser Verhältnisse im Auge konnte Helmholtz sich dem Studium der eigentlichen Sehthätigkeit zuwenden. Er begründete damit das Gebiet der neueren Ophthalmologie. Vor allem ermittelte er den Eindruck der Spectralfarben und ihrer Mischungen auf das Auge im Gegensatz zu dem von gemischten Pigmenten ausgehenden gefärbten Lichte. Er prüfte und erweiterte die Theorie von Thomas Young, wonach die Netzhaut drei Arten von Nervenfasern enthält, roth-, grün-, und blau - violett - empfindliche, sodass der getrennte oder gemischte Eindruck dieser drei Farben genügt, um in physiologischer Beziehung alle Farbeneindrücke hervorzurufen.

Unter vielem Anderen studirte er auch die Ursache des Glanzes und die Theorie der Entstehung der räumlichen Vorstellungen, die er durch die Erfindung des Telestereoskopes sehr schlagend illustriert hat.

Die Resultate dieser Forschungen sind in dem Handbuch der physiologischen Optik (erste Lieferung 1856) vereint. Nicht genug kann man bewundern, wie der in seiner Genialität stets eigenen hohen Zielen nachstrebende Verfasser es nicht verschmäht hat, in diesem Werk mit unendlichem Fleiss und grösster Gewissenhaftigkeit das bereits vorhandene Material zusammenzutragen, zu ordnen und auf Grund seiner eigenen Resultate kritisch zu verarbeiten.

Von seinen physiologisch - physikalischen Forschungen ging Helmholtz auch auf das psychologische Gebiet über. Er behandelte die Frage, welchen Realitäten die Zeichen entsprechen, die wir mit dem Auge und dem Tastsinne erhalten. Etwas abweichend von seiner physiologischen Optik nimmt er wie Kant an, dass die Vorstellung des Raumes eine dem Menschen *a priori* gegebene, für uns nothwendige, also in Kant's Sinne transzentale Form der Anschauung sei. Indess zeigt er, dass Kant's Beweis für den Ursprung *a priori* der geometrischen Axiome unzureichend ist.

In seinen Abhandlungen über die Thatsachen, welche der Geometrie zu Grunde liegen, fügt Helmholtz im Anschluss hieran seinen bisherigen Untersuchungen ein neues Arbeitsgebiet, das der Geometrie, hinzu. Er prüft, welche Sätze derselben objektiv gültigen Sinn haben, wieviel dagegen nur auf Definitionen beruht. Er, der *Physiker* und *Physiologe*, steht dabei auf nicht geringerer Höhe als der grosse *Mathematiker* Riemann in seinen gleichzeitigen Arbeiten über denselben Gegenstand.

Durch Berichte über die Arbeiten betreffend die Theorie der Akustik und die akustischen Phänomene in den Fortschritten der Physik von den Jahren 1848 und 1849 hatté sich Helmholtz mit der Literatur dieses Gebietes vertraut gemacht. Er trat schon während seiner optischen Untersuchungen in das zweite grosse Gebiet der Sinnesphysiologie ein, in die Lehre von den Tonempfindungen. Vor allem studirte er während seines Aufenthaltes in Bonn (1856) die

Combinationstöne. Er fügte den bekannten Differenztönen die, wohl noch weiter zu untersuchenden Summationstöne hinzu und leitete die Bedingungen des harmonischen Zusammenklanges aus der Abwesenheit der Schwebungen ab. Dies war früher wesentlich nur auf der Grundlage der einfachen Verhältnisse der Schwingungszahlen, bez. der Uebereinstimmung des physiologisch empfundenen Abstandes der Töne geschehen.

Sodann ermittelte Helmholtz die den Vocalen zu Grunde liegende Klangfarbe, welche neuerdings Gegenstand weiterer Untersuchungen geworden ist. Er behandelte die Bedingungen der gleichschwebenden Temperatur, die physikalisches Interesse bietenden Bewegungen der Violinsaiten und der Zungenpfeifen. Er studirte auch vom anatomischen Standpunkt die Mechanik der Gehörknöchelchen.

Diese mit physikalischer Bestimmtheit und logischer Schärfe durchgeföhrten Untersuchungen vereinte und verarbeitete er in seinem fundamentalen Werk „die Lehre von den Tonempfindungen als physiologische Grundlage für die Theorie der Musik“. Wie er aber stets mit weitem Blick die Beziehungen seiner Erfahrungsresultate nach allen Richtungen erkannte und verwerthete, so benutzte er sie auch hier als physikalische Grundlage einer Harmonielehre.

Helmholtz besass in seiner wunderbaren Vielseitigkeit eine hohe musikalische Begabung, ein sehr feines Gehör, eine gründliche und ausgedehnte Kenntniss der musicalischen Literatur und der Compositionen. Er erfreute sich gern und oft bis in sein Alter hinein ihres unmittelbaren Eindrucks. Daneben aber verfolgte er ein höheres Ziel. Er drang in die Principien ein, nach welchen die Tonwerke aufgebaut waren und verknüpfte sie mit seinen theoretischen Errungenschaften.

Die Musiker von Fach in der zweiten Hälfte unseres Jahrhunderts waren in einer mehr formalen, zuweilen auch auf philosophischen, z. B. Hegel'schen Principien aufgebaute Harmonielehre aufgewachsen, die oft in einer ziemlich umständlichen Nomenclatur ihren Ausdruck fand. Es ist wohl begreiflich, dass sie sich nur schwer mit den Grundlagen der neueren Theorie befriedeten. Sie waren noch wenig vertraut mit physikalischen Anschauungen, die überdies von vielen

Seiten den abstracten Philosophem gegenüber als minderwertig angesehen wurden. Dennoch musste sich die Theorie von Helmholtz, da sie auf experimentell sicher gestellten Erfahrungen beruht, später erweitert und in einzelnen Punkten ausgebaut, Bahn brechen. Dass sie das gethan, wird auch jetzt von musicalischer Seite anerkannt.

Durch die Aufstellung des Princips von der Erhaltung der Kraft mit den sogleich zu besprechenden, sich daran schliessenden Arbeiten ebensowohl, wie durch seine ganz in dem Boden der Physik wurzelnden physiologischen Forschungen war Helmholtz unbedingt der erste Physiker Deutschlands geworden. Als im Jahre 1871 durch den Tod von Magnus die Professur der Physik in Berlin erledigt war, konnte nur er berufen werden. Er folgte dem Rufe, vielleicht auch, weil er vorauszusehen glaubte, dass ihn die weitere Beschäftigung mit der Physiologie zu vivisectorischen Arbeiten führen müsste, welche seiner Gemüthsrichtung weniger zusagten.

So concentrirte sich seine wissenschaftliche Thätigkeit naturgemäß auf das Gebiet der Physik.

Vom Jahre 1871—1875 hat Helmholtz indess noch viele physiologisch-optische Versuche angeregt, aber selbst nicht mehr in diesem Gebiete experimentirt. Dann ruhte die physiologische Optik. Als er aber im Jahre 1884 die zweite Auflage der „physiologischen Optik“ in Angriff nahm, und namentlich vom Jahre 1889 an, hat er wiederum theoretische Schlussfolgerungen aus Beobachtungen Anderer gezogen.

Die vielen einzelnen Wechselbeziehungen der Naturkräfte, welche in den ersten Jahrzehnten dieses Jahrhunderts aufgefunden waren, und namentlich die Feststellung ihrer quantitativen Verhältnisse, hatten wiederholt die Veranlassung dazu gegeben, sie von einem einheitlichen Gesichtspunkte als Bewegungerscheinungen zu betrachten.

Zuerst musste man sich auf die Wärme beschränken, von der bereits Bacon sagt, dass ihre Form die Bewegung sei. Ähnliche Ansichten hatten Rumford und Davy. Sie hatten indess noch keine Vorstellung von der Unzerstörbarkeit der

„Kraft“, wofür wir jetzt den Namen „Energie“ setzen würden. Robert Mayer aus Heilbronn hat ohne Zweifel das Verdienst, für die Beziehungen der mechanischen und auch chemischen Energie zur Wärme das fundamentale Naturgesetz von der Erhaltung der Energie zuerst durch theoretische Betrachtungen bewiesen zu haben (1841—1842). An der Hand der vorliegenden experimentellen Daten hat er durch geniale und noch heute gültige Betrachtungen die Grösse des mechanischen Wärmeäquivalentes numerisch berechnet. In voller Erkenntniss der Tragweite seines Princips hat er seine Ergebnisse auf den Haushalt der Natur übertragen, von dem Mechanismus des Sonnensystems (1848) bis zu dem Organismus der Thiere und Pflanzen. Ganz analoge Schlüsse hat dann viel später auch Sir William Thomson veröffentlicht. Während ferner Joule durch Versuche die Aequivalenz von Arbeit und Wärme messend verfolgte, ja sie selbst unter Vermittelung alternirender Magnetisirungen nachgewiesen hatte, gab Grove in rein speculativer Weise zunächst im Januar 1842 in einer Vorlesung in der London Institution der Ueberzeugung Ausdruck, dass die Unzerstörbarkeit der Kraft auf alle Gebiete zu übertragen wäre. Was aber die früheren Forscher in ihrer mehr einseitigen Ausbildung nicht vermochten, das leistete der junge Militärarzt in seinem im Jahre 1847 erschienenen fundamentalen Buch über die Erhaltung der Kraft. Ohne die Leistungen von R. Mayer zu kennen, welche in den, dem Physiker weniger nahe liegenden Liebig'schen Annalen erschienen waren, stellte Helmholtz, gestützt auf die Erfahrung mit mathematischer Schärfe das Princip von der Erhaltung der Kraft als ein allgemein gültiges auf, und wendete es auf *alle* Gebiete der Naturerscheinungen vollkommen einwurfsfrei und mit staunenswerther Klarheit an. Die älteren Berliner Physiker, auch Poggendorff als Redacteur der Annalen der Physik und Chemie, erkannten den hohen Werth dieser Arbeit nicht. Indess ist ihnen daraus nicht, wie häufig geschieht, ein Vorwurf zu machen. Sie waren eben in der realistisch-empirischen Methodik aufgewachsen, fürchteten ein neues Eindringen der rein speculativen Richtung und konnten die Bedeutung so weittragender und umfassender Vorstellungen nicht in sich aufnehmen. Auch uns Zeitgenossen, als Schülern

dieser Generation, wurde es nicht ganz leicht, uns sofort in dieselben hineinzufinden, dann aber erfüllten sie uns mit um so grösserer Begeisterung. Wir erkannten, dass dem ersten grossen Grundprincip der Natur, der durch Lavoisier's Untersuchungen begründeten Erhaltung der Materie, nun auch ein zweites Grundprincip, die Erhaltung der Energie in ihrer Universalität, an die Seite gestellt war.

Nicht unabhängig von der verschiedenen geistigen Richtung und Veranlagung der Nationen mag es hierbei erscheinen, dass das die Materie als solche betreffende, auf realer Erfahrung beruhende erste Grundprincip dem romanischen, das zweite von vornherein von ihren speciellen Eigenschaften absehende, zunächst auf mehr speculativem Wege gefundene, dem germanischen Volksstamm entsprungen ist.

Das Princip von der Erhaltung der Energie hat für den Forscher noch eine besondere Bedeutung. Da nach demselben keine Energie geschaffen werden und keine verschwinden kann, mussten fortan alle Versuche über die Umwandlung der Naturkräfte (oder richtiger Energien) in einander daran gebunden sein. Der Forschung waren in dieser Richtung bestimmte Grenzen gesetzt, welche u. A. die früher so oft und auch jetzt noch zuweilen erstrebte Erfindung eines *perpetuum mobile* unbedingt ausschlossen. Im Anschluss an das Princip von Helmholtz ergab sich dann später, dass nur gewisse Energieformen vollständig in andere umgewandelt werden können, nicht umgekehrt. Wir erinnern nur an den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie in den hochbedeutenden Arbeiten von Clausius, welche er veröffentlichte, kurz nachdem er über die Abhandlung von Helmholtz im Colloquium von Magnus berichtet hatte.

Das Princip von der Erhaltung der Energie verwendet Helmholtz bei der Discussion der thermochemischen Vorgänge in den galvanischen Ketten, in denen nur in einzelnen Fällen die electrische Energie (electromotorische Kraft) dem thermischen Aequivalent der chemischen Processe entspricht und die Processe beim Durchleiten eines Stromes umgekehrt werden können, in anderen aber nicht. Letztere Erscheinungen begründet Helmholtz durch die Aufstellung neuer, ganz allgemeingültiger Begriffe, der freien und gebundenen Energie.

Für alle umkehrbaren Processe, welche sie auch sein mögen, beweist Helmholtz, dass sie dem Princip der kleinsten Wirkung unterworfen sind. Dass andere nicht umkehrbar sind, glaubt Helmholtz darauf zurückführen zu können, dass uns Hülfsmittel fehlen, um alle bei ihnen vorkommen den Änderungen, Bewegungen, Verschiebungen rückläufig zu machen. So gelangt er auch in diesem Gebiet, von einem einzelnen Fall ausgehend, wiederum zu einheitlichen grösseren Principien.

Auch in anderen Gebieten der Electricitätslehre benutzt Helmholtz das Princip der Energie; so z. B. in der Theorie der inducirten Ströme und des Verlaufs derselben in Folge der Selbstinduction. Durch sehr scharfsinnige Versuche beweist er die theoretisch abgeleiteten Resultate.

Ferner dient ihm dasselbe Princip als Hülfsmittel, um zu entscheiden, ob das allgemeine Gesetz von Wilhelm Weber, welches unter Annahme zweier Electricitäten die Fernewirkungen ruhender und bewegter Electricitätsmengen in sich fassen sollte, allgemeine Gültigkeit haben kann. Dieses Gesetz, nach dem die Wechselwirkung der electrischen Massen auch von ihrer Bewegung abhängig wäre, hätte, auf andere Anziehungerscheinungen übertragen, eine weit über die Electricitätslehre hinausgehende Bedeutung. Helmholtz weist indess, trotz mannichfacher Einwände, mit Sicherheit nach, dass es unter gewissen Bedingungen nicht dem Princip von der Erhaltung der Energie entspricht. Die Bedeutung des Grundgedankens in diesem Gesetz, sowie sein historischer Werth, die auch Helmholtz stets anerkannt hat, bleibt dessen ungeachtet unverändert bestehen. Wohl aber haben die Betrachtungen von Helmholtz zur Folge gehabt, dass man sich mehr und mehr von der Vorstellung instantan und direct zwischen den Körpern übertragener Wirkungen auf grössere Entfernung abgewendet hat und dafür die eine gewisse Zeit erfordernde Vermittelung derselben durch ein Zwischenmedium, wie nach den Annahmen von Faraday und Maxwell, treten lässt. Den zeitlichen Verlauf der Fortpflanzung hatte Blaserna in Folge mangelnder experimenteller Hülfsmittel nicht bestimmen können, Helmholtz selbst fand nicht die Musse, ihn, wie er wollte, zu verfolgen; er wurde erst durch seinen unmittelbaren Schüler

Hertz in umfassender Weise auf eine höchst sinnreiche Weise experimentell nachgewiesen.

In einer der hierher gehörenden Arbeiten von Helmholtz ist auch die Grundlage für die electromagnetische Theorie zahlreicher optischer Vorgänge enthalten.

Scheinbar auf einem ganz anderen Gebiete liegen die hochbedeutenden mechanischen Untersuchungen von Helmholtz über die Bewegungen von Flüssigkeiten, welche sich nicht durch Potentialfunctionen darstellen lassen, über die Wirbelbewegungen, deren Behandlung bis dahin wegen ihrer besonderen mathematischen Schwierigkeiten unterblieben war. Er zeigt u. A., dass Wirbelringe und Wirbelfäden in sich geschlossene Gebilde sind, welche unveränderliche Mengen Flüssigkeit enthalten und unzerstörbar sind, dass sich Wirbelringe je nach der Bewegungsrichtung in ihnen einander anziehen oder abstossen, dass sie sich auch durcheinanderschlingen können. Wie weittragend diese Untersuchungen sind, zeigen die späteren Hypothesen von Sir W. Thomson u. A., nach denen man sich in dieser Weise die Atome und ihre chemischen Verbindungen gebildet denken könnte.

Nimmt man nach Maxwell an, dass die Fernewirkung der electricischen und magnetischen Kräfte durch ein Medium vermittelt wird, so kann man durch die Vorstellung von Wirbelringen des Mediums, welche die Kraftlinien als Axen umgeben, die beobachteten Erscheinungen erklären. Somit schliessen sich auch diese Arbeiten wiederum denen über die Theorie der Electricität auf das Innigste an.

Ferner hat Helmholtz eine Reihe von electrolytischen Arbeiten ausgeführt, über die electriche Endosmose, die Electrolyse des Wassers und die Polarisationserscheinungen an den Electroden. Er kommt dabei zu der Annahme entgegengesetzt geladener, durch einen kleinen endlichen Zwischenraum von einander getrennter Doppelschichten. Diese Hypothese ist vielfach, wenn auch nicht ganz allgemein, angenommen und verfolgt worden. Leider ist Helmholtz selbst durch andere Aufgaben verhindert worden, dieselbe, wie seine Absicht war, vollständig durchzuarbeiten.

An die früheren Jugenderinnerungen mit seinem mühsam erstandenen Mikroskop erinnert es, wenn Helmholtz (1874) nach 32 Jahren fast gleichzeitig mit Abbe die Grenze ermittelt, bis zu der die Vergrösserung der Mikroskope in Folge der Beugung des Lichtes an den Rändern kleiner Körper gebracht werden kann. Die Gegenstände müssen mindestens 1/5000 mm Durchmesser besitzen, um gesehen zu werden. Durch diese Bestimmung hat er den practischen Optikern den grossen Dienst geleistet, ihnen die Grenze zu zeigen, über welche sie selbst mit den vollkommensten Hülfsmitteln nicht hinausgehen können.

Auch in der höheren Optik hat Helmholtz Bedeutendes geleistet. In dem Jahre 1874 behandelt er die anomale Dispersion und führt sie mit Benutzung der Annahme von Sellmeier auf die Wechselwirkung der Aethertheilchen und mechanischen Moleküle zurück.

In einer zweiten, viel späteren Abhandlung vom Jahre 1892 betrachtet er die Farbenzerstreuung auf Grundlage der Maxwell'schen Gleichungen mittels der Vorstellung von Paaren von entgegengesetzt geladenen Jonen von träger Masse, welche in den Aether eingebettet sind. Er gelangt endlich zu Discussionen über die Natur des freien Aethers, ob derselbe ohne Beharrungsvermögen sei. Er beweist unter der Voraussetzung der Incompressibilität, dass die electrodynamischen Gesetze und das Princip der kleinsten Wirkung alle Veränderungen und Bewegungen des Aethers darstellen.

Nicht nur in persönlicher Beziehung, sondern auch in allgemeiner Hinsicht ist es hoch interessant und bedeutungsvoll zu sehen, wie die Betrachtungsweise von Helmholtz sich je nach der Art der behandelten Probleme und dem Stadium ändert, in welchem sich ihre Lösung befindet.

In seinen älteren Arbeiten und manchen neueren geht er von allgemeinen Differentialgleichungen, bezw. den allgemeinen Principien der Mechanik aus und gewinnt so auch die möglichst allgemeinen Resultate für gewisse Gebiete und Erscheinungen, ohne dabei genötigt zu sein, specielle Annahmen über den Aufbau der Materie, des Aethers, der Natur der Electricität zu machen. Dahin gehören u. A. die Untersuchungen über das

Princip von der Erhaltung der Kraft, die hydrodynamischen Arbeiten, die Betrachtungen über das Weber'sche Gesetz der electrischen Fernewirkungen.

In anderen, besonders späteren Untersuchungen, wo es sich darum handelt, die allgemeinen Resultate auf complicirte Vorgänge anzuwenden, scheut sich Helmholtz nicht, molekulare Hypothesen zu Hülfe zu nehmen, wie bei der Betrachtung der electrischen Doppelschichten bei der Electrolyse, bei der der Valenzladungen. Ebenso geht er bei der wiederholten Behandlung der Dispersion, wenn eine Differenzirung der allgemeinsten Bewegungserscheinungen in einzelnen Gruppen mit bestimmten Constanten eintritt, von dem elastischen zu dem neueren, dem electromagnetischen Standpunkt über. Auch seine letzten Arbeiten über monocyklische Systeme und die sich daran schliessenden Betrachtungen führen zu ganz bestimmten mechanischen Weltanschauungen; zahlreiche Vorgänge werden auf verborgene Bewegungen zurückgeführt.

Wie beim Anblick eines Gemäldes, beim Anhören eines Musikwerkes Helmholtz neben den ästhetischen Eindruck stets die wissenschaftliche Grundlage desselben herausfühlte und analysirte, so auch beim Anschauen der Natur. Die beim Cap Antibes gegen das Ufer anspülenden Meerewogen regen seinen Forschungsgeist an. Aus mathematischen Berechnungen ergeben sich maassgebende Folgerungen, namentlich in Betreff der relativen Geschwindigkeiten des Windes und der Wellenzahl, der Erklärung der Wolkenreihen.

Die von Helmholtz vor einem grösseren Kreise gehaltenen und später im Druck erschienenen öffentlichen Vorlesungen sind zuweilen für einen oberflächlichen, nur Unterhaltung suchenden Zuhörer nicht ohne Weiteres fassbar. Indess sind sie ausserordentlich klar, von vollendet Form und im höchsten Grade anregend, bei der Höhe und Schwierigkeit der Gegenstände für den Leser fast noch genussreicher und belehrender, wie für den Hörer. Abweichend von so vielen anderen Vorträgen geben sie nicht das von Anderen Erforschte in einer etwas veränderten Form, sondern sie behandeln, abgesehen

von einigen, bestimmten Zwecken dienenden Reden, durchweg Gebiete, die Helmholtz selbst erschlossen hat. Oft verschaffen sie dem Zuhörer einen weit umfassenden Einblick in dieselben, so die Vorträge über die Wechselwirkung der Naturkräfte, über die Erhaltung der Kraft. Ja, sie bilden in vielen Fällen geradezu Ergänzungen seiner Abhandlungen, indem Probleme die dort nur gestreift oder gar nicht besprochen sind, hier eine ausführliche Erledigung finden, so z. B. die Bestimmung der Sonnentemperatur, die Valenzladungen u. s. f.

Auch die Betrachtungen über das Eis und die Gletscher gehören hierher.

In einer Reihe von Vorträgen über die anatomisch-physiologischen Erscheinungen des Sehens, über das Optische der Malerei, über die physiologischen Ursachen der musikalischen Harmonie steht Helmholtz als Begründer und Schöpfer gleichfalls ganz auf eigenem Boden.

In anderen Vorlesungen behandelt Helmholtz Gegenstände, die sich weniger für rein wissenschaftliche, physikalisch-physiologische Bearbeitung eignen; aber nach mannichfachen verschiedenartigen Auffassungen doch noch der gründlichen Beurtheilung durch einen weit über der Sache stehenden Geist harrten. So ist von höchstem allgemeinem Interesse ein Vortrag über Goethe's naturwissenschaftliche Arbeiten, in welchem er ihre hohe Bedeutung voll würdigt und Goethe's eigenthümlichen Widerspruch gegen die Resultate exakter Forschung, namentlich in der Optik, auf dieselbe geistige Anlage zurückführt, vermöge deren er in anderen Theilen der Naturforschung, in der vergleichenden Anatomie, Grosses leistete.

In seinen akademischen Vorlesungen bot Helmholtz den Zuhörern sein Eigenstes und Bestes, oft dabei improvisirend. Wie er sich selbst beim Lesen weitläufigerer Abhandlungen aus Anfang und Ende den Inhalt reconstruirte und auf seine Richtigkeit prüfte, so gab er auch seinen Hörern oft nur die Resultate seines Denkens, ihrer eigenen Arbeit die Ausführungen überlassend. Hoch erfreulich ist es, dass seine Vorlesungen über theoretische Physik mit seiner Einwilligung nach stenographischen Aufzeichnungen und nachgeschriebenen Heften von A. König, O. Krieger-Menzel und C. Runge demnächst veröffentlicht werden.

In den von ihm geleiteten Laboratorien, in Heidelberg und in Berlin, hat Helmholtz eine eigentliche Schule nicht begründet, welche in seinem Sinne die von ihm begonnenen Untersuchungen fortgeführt hätte. Der Flug seiner Gedanken war zu hoch, als dass minder Begabte ihm zu folgen vermochten. Dennoch sind vortreffliche Arbeiten aus denselben hervorgegangen, unter anderen auch von seinem eigenen, leider nur allzufrüh verstorbenem Sohn, der sich sehr schnell zu einem durchaus selbständigen Forscher von hervorragendem Verdienst herangebildet hatte.

Am tiefsten ist wohl Hertz, wenigstens auf electrischem Gebiete, in die eigensten Gedanken von Helmholtz eingedrungen.

Als Helmholtz im Jahre 1888 die Leitung der Dank der edelmüthigen Schenkung von Werner Siemens begründeten physikalisch-technischen Reichsanstalt übernahm, erwuchs ihm eine neue, ganz andere Aufgabe, als die rein wissenschaftliche Forschung. Die für speciell wissenschaftliche Untersuchungen bestimmte Abtheilung konnte sich nur langsam entwickeln; auch traten die die Technik betreffenden Arbeiten, die Grundlegung der Methodik für Messungen von grösster Schärfe in verschiedenen Gebieten naturgemäss in den Vordergrund.

Ganz bewundernswerth ist es, wie Helmholtz sich auch diesen Aufgaben unterzog, wie er sich den Verwaltungsgeschäften widmete und eingehend die Einzelheiten der verschiedenen praktischen Arbeiten kannte und beherrschte. Meisterhaft verstand er es, das grossartige Institut zu organisiren, leitende Gedanken anzugeben und mit ebenso grosser Ruhe und Festigkeit, wie Wohlwollen und Milde, die vielen unter seiner Leitung arbeitenden heterogenen Elemente, von denen so manche nicht nur vollauf befähigt, sondern auch schon gewohnt waren, eigene Wege zu gehen, zu den gemeinsamen Zielen zu vereinen.

Für die meisten Sterblichen kommt mit vorrückenden Jahren die Zeit, wo die Befähigung zur Erfassung origineller Gedanken, zu selbständigen Forschungen auf neuer Grundlage aufzuhören beginnt. An Stelle dessen tritt das durch vielfache Erfahrungen geklärte und gereifte, weitere Gesichtskreise um-

fassende Urtheil, der ruhigere Ueberblick. Man hätte glauben sollen, dass Helmholtz in den Aufgaben der Reichsanstalt das Ziel gefunden hätte, in welchem er in den Jahren des Alters nach seinen grossartigen früheren Leistungen diese Eigenschaften in Beschaulichkeit mit grösstem Erfolge verwerthen würde. Statt dessen forscht er, ungeachtet seiner grossen amtlichen Thätigkeit und den von ihm nicht ungern erfüllten äusseren Anforderungen seiner Stellung, auch wissenschaftlich unverändert bis an sein Lebensende weiter und vollendet noch theoretische Untersuchungen, welche denen in seinen besten Lebensjahren vollkommen ebenbürtig sind.

Helmholtz starb am 8. September des Jahres 1894.

Ueberblickt man das wissenschaftliche Leben von Helmholtz, so staunt man über die Grösse und Fülle seiner Leistungen. Während viele andere bedeutende Forscher sich einzelne Themata heraussuchen, die sie dann mit bestem Erfolg bearbeiten, so hängen bei Helmholtz alle Arbeiten in seinem ganzen Leben harmonisch zusammen. Von der Untersuchung der Sinnesorgane, in welcher willkürlichen Annahmen über die Wirkung einer Lebenskraft feste physikalische und physiologische Erfahrungen gegenübergestellt wurden, bis zur „Erhaltung der Kraft“, in der ganz allgemein die Umwandlungen der Energie durch die Constanz und Unzerstörbarkeit derselben begrenzt wurden, zieht sich derselbe Grundgedanke. Fast alle späteren Arbeiten schliessen sich demselben an und so gelangt Helmholtz allmählich in richtiger wissenschaftlicher Entwicklung von den allgemeinen mechanischen Betrachtungen zu Hypothesen über den Aufbau und die innerste Natur der Materie, mit deren Betrachtung sein Leben abschliesst.

Diese grossartige Entwicklung von Jugend auf war in dem wunderbar klar und universell beanlagten Geist von Helmholtz begründet; aber auch in dem unermüdlichen Fleiss, mit dem er selbst untergeordnete Arbeit nicht scheute, falls es seinen Zwecken entsprach, und in der eisernen Consequenz, mit der er seine Ziele unentwegt verfolgte.

G. Wiedemann.

Uebersicht über die in den Annalen erschienenen Abhandlungen
von H. v. Helmholtz.

Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Nervenreizung Pogg. Ann. 79, 329. — Ueber die Dauer und den Verlauf der durch Stromesschwankungen inducirten electricischen Ströme 83, 505. — Ueber Hrn. Dr. Brewster's neue Analyse des Sonnenlichts 86, 501. — Ueber die Theorie der zusammengesetzten Farben 87, 45. — Ueber einige Gesetze der Verteilung electricischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-electrischen Versuche 89, 211, 353. — Erwiderung auf die Bemerkungen von Clausius (betrifft die Schrift über die Erhaltung der Kraft) 91, 241. — Ueber die Zusammensetzung von Spectralfarben 94, 1. — Ueber die Empfindlichkeit der menschlichen Netzhaut für die brechbarsten Strahlen des Sonnenlichts 94, 205. — Ueber Combinationsstöne 99, 497. — Das Telestereoskop 101, 494; 102, 167. — Ueber die Klangfarbe der Vocale 108, 280. — Ueber musikalische Temperatur 113, 87. — Zur Theorie der Zungenpfeifen 114, 321. — Bemerkungen über die Form des Horopters 123, 158. — Ueber galvanische Polarisation in gasfreien Flüssigkeiten 150, 483. — Die theoretische Grenze für die Leistungsfähigkeit der Mikroskope Jubelbd, 557. — Kritisches zur Electrodynamic 153, 545. — Zur Theorie der anomalen Dispersion 154, 582. — Versuche über die im ungeschlossenen Kreise durch Bewegung inducirten electromotorischen Kräfte 158, 87. — Bericht, betreffend Versuche über die electromagnetische Wirkung electricisher Convection, ausgeführt von Hrn. Henry A. Rowland von der J. Hopkins Universität in Baltimore 158, 487. — Bericht über Versuche des Hrn. Dr. E. Root aus Boston, die Durchdringung des Platins mit electrolytischen Gasen betreffend 159, 416. — Ueber galvanische Ströme, verursacht durch Concentrationsunterschiede; Folgerungen aus der mechanischen Wärmetheorie Neue Folge 3, 201. — Telephon und Klangfarbe 5, 448. — Studien über electriche Grenzschichten 7, 337. — Ueber Bewegungsströme am polarisirten Platina 11, 737. — Ueber die auf das Innere magnetisch oder dielectrisch polarisirter Körper wirkenden

Kräfte 13, 385. — Ueber eine electrodynamische Waage 14, 52.
— Ueber absolute Maasssysteme für electrische und magnetische Grössen 17, 42. — Weitere Untersuchungen, die Electrolyse des Wassers betreffend 34, 641. — Das Princip der kleinsten Wirkung in der Electrodynamik 47, 1. — Electromagnetische Theorie der Farbenzerstreuung 48, 389. — Zusätze und Be richtigungen dazu 48, 723. — Gustav Wiedemann beim Beginn des 50. Bandes seiner „Annalen der Physik und Chemie“ 50, III. — Folgerungen aus Maxwell's Theorie über die Bewegungen des reinen Aethers 53, 135.